

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-267212

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl. G03C 1/035
G03C 1/005
G03C 1/015
G03C 1/34

(21)Application number : 11-066650

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 12.03.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI SHIGEAKI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide photographic sensitive material high in sensitivity and improved in decrease of sensitivity due time elapse.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material is characterized by having at least one layer containing dihydroxybenzene compounds, and a hydrophilic colloidal layer containing flat silver halide grains satisfying the following conditions: each flat silver halide grains has (1, 1, 1) faces as principal faces and a corresponding circle diameter of 0.5-3.0 μm and a thickness of 0.07-0.7 μm , and each grain has the protuberance to which silver halide having a face-centered cubic lattice structure is epitaxially attached, and each protuberance is located on the circumference of each host flat silver halide grain, and these silver halide protuberances are formed in the conditions when the following average distance between each grain is minimum at the time from the start of grain growth to the end of the growth, where the average distance between each grain means the volume of a reactant solution divided by cube root of the number of the growing grains in the reactant solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267212

(P2000-267212A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 1/035		G 0 3 C 1/035	G 2 H 0 2 3
	1/005	1/005	H
	1/015	1/015	
	1/34	1/34	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-66650

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 高橋 成明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H023 BA01 BA03 BA04 BA07 CC09

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高感度で経時による感度低下の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する事にある。

【解決手段】 下記条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有し、かつジヒドロキシベンゼン類を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

1) (1, 1, 1) 面を主平面とし、円相当直径が0.5~3.0 μm、厚みが0.07~0.7 μmである。

2) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

3) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の周縁部に位置する。4) 成長開始から成長終了までの間に下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。ここにおいて、

平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)^{1/3}

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有し、かつジヒドロキシベンゼン類を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

- 1) (1, 1, 1) 面を主平面とし、円相当直径が 0.5 ~ 3.0 μm 、厚みが 0.07 ~ 0.7 μm である。
- 2) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 3) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の周縁部に位置する。
- 4) 成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。ここにおいて、
平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)^{1/3}

【請求項 2】 請求項 1 に記載のハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層に含有される平板状ハロゲン化銀粒子が、成長開始から終了までの間に限外濾過されることにより製造されたことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高感度で保存したときに感度低下のない、ハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ハロゲン化銀写真感光材料の処理時間の短縮への要望は益々高まっている。例えば、医用分野では定期健康診断、人間ドックなどの普及、一般診療における診断を含めた検査が急激に増加し、そのため X 線写真の撮影数量が増加し、また救急医療の面からも含めて、撮影後の現像処理の更なる迅速化が望まれている。

【0003】 しかし、処理の迅速化のためには、現像、定着、水洗、乾燥等の各処理工程の処理時間の短縮化が必要であり、それぞれの工程での負荷が大きくなる。例えば、単に現像時間を短くすると、従来の感材では、画像濃度の低下即ち感度の低下を伴う。このため、現像液の活性度を向上させたり、感材の感度をあらかじめ高く設定すること等が必要となってくる。

【0004】 近年、Journal of Imaging Science Volume 32, No. 4 (1988 年 7, 8 月)、特開平 8-171164 号等に記載されているエピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む、平板状ハロゲン化銀粒子を用いた高感度技術が紹介されている。この技術は平板状ハロゲン化銀粒子の主平面の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀

突起部を形成して、高感度が達成出来るというものである。しかしながらこの技術は、この粒子を含有する乳剤を塗布したハロゲン化銀写真感光材料の感度が経時で低下していくという欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上より、本発明の目的は、高感度で経時による感度低下の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する事にある。

【0006】

- 【課題を解決するための手段】 本発明は以下の手段により達成される。

【0007】 1. 下記条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有し、かつジヒドロキシベンゼン類を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0008】 1) (1, 1, 1) 面を主平面とし、円相当直径が 0.5 ~ 3.0 μm 、厚みが 0.07 ~ 0.7 μm である。

- 20 【0009】 2) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

【0010】 3) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の周縁部に位置する。

【0011】 4) 成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。ここにおいて、
平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)^{1/3}

- 30 2. 前記 1 に記載のハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層に含有される平板状ハロゲン化銀粒子が、成長開始から終了までの間に限外濾過されることにより製造されたことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の製造方法。

【0012】 以下、本発明を詳述する。

【0013】 本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、二つの対向する並行な主平面を有し、主平面は (1, 1, 1) 面である。円相当直径は 0.5 ~ 3.0 μm で、好ましくは 0.5 ~ 2.0 μm である。厚みは 0.07 ~ 0.7 μm で、好ましくは 0.1 ~ 0.7 μm である。これらの平板状ハロゲン化銀粒子の製法については、公知の技術であり、米国特許第 4,434,226 号、同第 4,439,520 号、同第 4,414,310 号、同第 5,314,793 号、同第 5,334,495 号、同第 5,358,840 号、同第 5,372,927 号等に記載されている。本発明において、「平板状ホスト粒子」とは、このような、公知の技術で調製された平板状ハロゲン化銀粒子をいう。

【0014】 本発明のハロゲン化銀粒子は、上述した平板状ホスト粒子を調製した後、前記エピタキシー接合部

を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含み、該ハロゲン化銀突起部は、平板状ホスト粒子の周縁部に位置するように調製することにより得られる。

【0015】本発明の平板状ホスト粒子のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.25モル%～10モル%が好ましく、0.25モル%～6モル%が更に好ましく、0.4モル%～2モル%が特に好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能であり、例えば米国特許第5,372,927号には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状粒子について記載されている。

【0016】本発明において、円相当直径とは、平均投影面積径（以下粒径と記す）のことで、該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径（該ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径）で示され、厚みとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離を示す。

【0017】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文「Photographische Korrespondenz」99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0018】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀突起部を、平板状ホスト粒子の周縁部に形成することにより、調製される。ここで、本発明において平板粒子の周縁部とは、平板粒子の主平面の外周と、外周からの距離が平板粒子の円相当径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指すこととする。

【0019】本発明の、ハロゲン化銀突起部（以後ハロゲン化銀突起部と呼ぶ）のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1モル%～13モル%が好ましく、0.1モル%～10モル%が更に好ましい。

【0020】ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト粒子に析出させる際、ハロゲンイオンを導入するが、複数のハロゲンイオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。沃化銀の溶解度は臭化銀の溶解度より低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀の溶解度より低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが高くなる。本発明において、ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト粒子の周辺部に最も近く、かつ、平板状粒子の(1, 1, 1)主面の50%未満を、好まし

くは、平板状粒子の(1, 1, 1)主面のはるかに少ない割合、20%未満、より好ましくは、10%未満、最も好ましくは5%未満を占める部分に制限すると、より高い効果を示す。平板状粒子が沃化銀濃度の低い中央領域と、沃化銀濃度の高い側部領域を有する場合には、ハロゲン化銀突起部を典型的には、平板状粒子の周縁部に限定することが好ましい。

【0021】本発明において、ハロゲン化銀突起部は、粒子の総銀量の0.3～25モル%が好ましく、0.5～15モル%がより好ましい。

【0022】ハロゲンイオンを導入するときの、平板状ホスト粒子を含む乳剤液の温度は35℃～70℃の任意の温度で導入される。また、pAgは6～8.5、pHは4～9の範囲が好ましい。

【0023】ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト粒子に析出させる際、通常、ハロゲンイオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエピタキシャル付着する際のサイトディレクターとして分光増感色素を添加するが、本発明においては添加しない。

【0024】通常、ホスト平板粒子の周縁部にハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させる為には、通常は、サイトディレクターとして、分光増感色素を添加したり、アミノアザインデン等を添加し、ハロゲン化銀エピタキシーを形成させる。しかしながら、これらの方法により得られた、エピタキシーを有する平板状粒子は、感度は高いものの、感光材料を保存したときの安定性が悪く、感度の低下が大きい。本発明においては、これらのサイトディレクターを用いない。本発明においては、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を制御する。即ちハロゲン化銀の成長開始から成長終了までの間に、平均粒子間距離を調整することにより下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。このように平均粒子間距離を制御することにより、高感度で安定性に優れたエピタキシーを有する平板状ハロゲン化銀粒子が得られることがわかった。何故に本方法による粒子は安定で、高感度な粒子となるのかは不明であるが、増感色素等のサイトディレクターがないところでのエピタキシー生成であるためにハロゲン銀突起の性質が異なっていると考えている。

【0025】従って本発明においては、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を制御できる製造設備を用いることが好ましい。例えば、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を成長開始時の0.60倍以上1.00倍以下に制御することが好ましく、0.60倍以上0.80倍以下に制御することがより好ましい。

【0026】具体的にはハロゲン化銀突起部をエピタキ

シャル付着させるときに、平均粒子間距離の値を0.40 μm 以下に制御することが好ましく、0.30 μm 以下に制御することがより好ましく、0.20 μm 以下に制御することが特に好ましい。

【0027】一般にハロゲン化銀乳剤の調製工程は、核形成工程（核生成工程及び核の熟成工程から成る）とそれに続く該核の成長工程に大別される。また、予め造り置いた核乳剤（或いは種乳剤）を別途成長させることも可能である。該成長工程は、第1成長工程、第2成長工程、というようにいくつかの段階を含む場合もある。ハロゲン化銀粒子の成長過程とは、核（或いは種）形成後から粒子成長終了までの全ての成長工程を意味し、成長開始時とは成長工程の開始時点と言う。

【0028】本発明における平均粒子間距離とは、ハロゲン化銀乳剤調製時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内における成長によるハロゲン化銀粒子の空間的な重心間距離の平均値を意味し、換言すれば、反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内において、全ての成長粒子が各々等しい空間を有すると仮定した場合に、1個の粒子が有する空間と等しい体積の立方体の1辺長をいう。具体的に

【0029】平均粒子間距離＝（反応液の体積／反応液中の成長粒子数）^{1/3}

ハロゲン化銀粒子の成長過程では、主として粒子成長に供される銀塩水溶液やハロゲン塩水溶液の添加により、反応容器内の反応物溶液量は粒子の成長に伴い増大し、同時に平均粒子間距離も増加する。ハロゲン化銀粒子の成長過程における平均粒子間距離は、ハロゲン化銀粒子成長時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液の容量に直接反映される。

【0030】本発明において、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離の極小値とは、縦軸にハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離（ μm ）、横軸に該ハロゲン化銀粒子の成長開始時から成長終了時までの時間を取り、得られるグラフにおける極小値又は最小値のうちの少なくとも一つを意味する。すなわち、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離が減少して増加に転じる点或いは減少していった終了となればその最終点である。

【0031】前記極小値は複数あってもよく、最小値も含めたそれらのうちの少なくとも一つの近傍の時期に沃化物イオンを添加して調製することが好ましい。

【0032】本発明において近傍の時期とは、前記極小値を示す時点又は最小値を示す時点に対して、時間で±30分の範囲内が好ましく、より好ましくは±15分の範囲内であり、特に好ましくは±5分の範囲内である。この範囲内の時期に沃化物イオンを添加することが重要である。

【0033】前記の粒子間距離を調整する方法としては、限外濾過が好ましいものの一つである。本発明においては、平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終

了までの間に一部又は全部において限外濾過を行うことが好ましい。

【0034】本発明に適用できる限外濾過装置が備えられた製造装置の一例を図1を参考に説明する。

【0035】反応容器1は最初から、分散媒体3を含有している。この装置は反応容器1に、少なくとも1種の銀塩水溶液、好ましくは硝酸銀水溶液を添加するための銀添加ライン4と、少なくとも1種のハロゲン化塩水溶液、好ましくは臭素や沃素、塩素のアルカリ金属塩水溶液、またはアンモニウム塩水溶液、或いはそれらの混合物を添加するためのハライド添加ライン5を有する。また、ハロゲン化銀乳剤調製過程で、分散媒体及び反応物溶液（分散媒体とハロゲン化銀粒子の混合物）を攪拌するための攪拌機構2を有する。この攪拌機構はあらゆる通常の様式が可能である。銀塩水溶液は銀添加ライン4から、銀添加バルブ20によって制御された流量で反応容器に添加される。ハロゲン塩水溶液はハライド添加ライン5から、ハライド添加バルブ21によって制御された流量で反応容器に添加される。この銀添加ライン4およびハライド添加ライン5を通じての溶液の添加は、液面添加でもよいが、より好ましくは攪拌機構2近傍の液中に添加する方がよい。攪拌機構2は、銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液を分散媒体と混合させ、可溶性銀塩が可溶性ハロゲン化物塩と反応してハロゲン化銀を生成することを可能にする。第一段階のハロゲン化銀形成中、即ち核生成工程において、基盤となるハロゲン化銀核粒子を含む分散物（反応物溶液）が生成される。続いて必要に応じて熟成工程を経て核形成工程を終了する。その後、銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液の添加を継続すると、第二段階のハロゲン化銀形成、即ち成長工程段階へ移り、その工程で反応生成物として生じた追加のハロゲン化銀が、最初に生成されたハロゲン化銀核粒子の上に沈積して、これら粒子のサイズを増大させる。本発明では、反応容器への銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液の添加による粒子形成過程で、反応容器内の反応物溶液の一部が循環ポンプ13によって、液取り出しライン8を通して限外濾過ユニット12に送られ、液戻しライン9を通して反応容器に戻される。その際、液戻しライン9の途中に設けられた圧力調整用バルブ18により限外濾過ユニット12にかかる圧力を調節して、反応物溶液中に含まれる水溶性塩の溶液の一部を限外濾過ユニットにより分離し、透過液排出ライン10を通して系外に排出する。

【0036】本発明においてこの方法を適用するときには、限外濾過膜によって分離される水溶性塩の溶液の透過液量（限外濾過フラックス）を任意に制御することが好ましい。例えばその場合には、透過液排出ライン10の途中に設けられた流量調節用バルブ19を用いて限外濾過フラックスを任意に制御できる。その際、限外濾過ユニット12の圧力変動を最小限に抑えるために、透過

液戻りライン11の途中に設けられたバルブ25を開放して透過液戻りライン11を使用しても良い。あるいは、バルブ25を閉じて透過液戻りライン11を使用しなくとも良く、それは操作条件により任意に選択することが可能である。また限外濾過フラックスの検出には透過液排出ライン10の途中に設けられた流量計14を使用しても良いし、透過液受け容器27と秤28を用いて重量変化により検出しても良い。

【0037】本発明において、限外濾過工程を通る循環流量は十分に高くすることが好ましい。具体的には、ハロゲン化銀反応物溶液の液取り出しラインおよび液戻しラインを含む限外濾過ユニット内における滞留時間は、30秒以内が好ましく、15秒以内がより好ましく、さらには10秒以内が特に好ましい。

【0038】液取り出しライン8、液戻しライン9、限外濾過ユニット12及び循環ポンプ13等を含む限外濾過工程の容積は、反応容器容積の容積の30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることが特に好ましい。

【0039】このように、限外濾過工程を適用することにより、全ハロゲン化銀反応物溶液の容量は粒子形成中任意に低下させることができる。また、添加ライン6又は7から水を添加することによって、ハロゲン化銀反応物溶液の容量を任意に保つことも可能である。

【0040】本発明において、限外濾過を実施する際に用いることができる限外濾過モジュール及び循環ポンプに特別な制限はないが、ハロゲン化銀乳剤に作用して写真性能等に悪影響を及ぼすような材質及び構造は避けることが好ましい。また、限外濾過モジュールに用いられる限外濾過膜の分離分子量も任意に選択することができる。

【0041】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭い単分散乳剤が好ましく、具体的には
 $(\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100 = \text{粒径分布の広さ}(\%)$

によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0042】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は厚みの分布が小さいことが好ましい。具体的には、

$(\text{厚みの標準偏差} / \text{平均厚さ}) \times 100 = \text{厚み分布の広さ}(\%)$

によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0043】また、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の作成において、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

【0044】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の作成において、成長時は銀塩溶液とハライド溶液をダブルジェ

ット法によって添加し、添加速度を粒子の成長に応じ、新核形成が起こらず、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30~100%の範囲で徐々に変化させる方法により所望の粒径、分布を有する粒子を得ることができる。更に成長させる別の条件として、日本写真学会昭和58年年次大会要旨集88項に見られるように、ハロゲン化銀微粒子を添加し溶解、再結晶することにより成長させる方法も好ましく用いられる。特に沃化銀微粒子、臭化銀微粒子、沃臭化銀微粒子、塩化銀微粒子、が好ましく用いられる。

【0045】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、いわゆるハロゲン変換型（コンバージョン型）の粒子であっても構わない。ハロゲン変換量は銀量に対して0.2モル%~0.5モル%が好ましく、変換の時期は物理熟成中でも物理熟成終了後でも良い。ハロゲン変換の方法としては、通常ハロゲン変換前の粒子表面のハロゲン組成よりも銀との溶解度積の小さいハロゲン水溶液またはハロゲン化銀微粒子を添加する。この時の微粒子サイズとしては0.2μm以下が好ましく、より好ましくは0.02~0.1μmである。

【0046】本発明において、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率及び平均沃化銀含有率はE P M A法（Electron Probe Micro Analyzer法）を用いることにより求めることができる。この方法は、乳剤粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射し、電子線励起によるX線分析を行うもので、極微小な部分の元素分析を行える。この方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン化銀組成を決定できる。少なくとも50個の粒子についてE P M A法により沃化銀含有率を求めれば、それらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。

【0047】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の製造に当たっては、製造時の攪拌条件が極めて重要である。攪拌装置としては特開昭62-160128号に示される、添加液ノズルを攪拌機の母液吸入口に近く液中に設置した装置が特に好ましく用いられる。又、この際、攪拌回転数は100~1200rpmにすることが好ましい。

【0048】本発明のハロゲン化銀粒子は転位を有していてもよい。該転位は例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 57 (1967)や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972)に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を

冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25 μm の厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0049】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、ロジウム塩（錯塩を含む）、及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0050】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、メチン色素類その他によって分光増感される。本発明の感光材料に用いられる増感色素はシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロポーラー、ヘミシアニン、スチリル及びヘミオキソノール色素などを使用することができ、上述したサイトディレクターでもよい。特に有用な色素はシアニン、メロシアニン及び複合メロシアニンに属する色素である。

【0051】これらの色素類は通常利用されている核の何れをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核などで、これらの核に脂肪式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0052】メロシアニン又は複合メロシアニンにはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0053】これらの増感色素は単独又は組み合わせて用いてもよく組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。また、増感色素とともにそれ自身、分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質を乳剤層中に含有してもよい。例えば含窒素異節環核基であって置換されたアミノスチルベン化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含有してもよい。

【0054】なお、分光増感色素を有機溶媒の溶液として添加するよりも、固体微粒子状の分散物として添加することが好ましい。特に実質的に有機溶媒及び／又は界面活性剤が存在しない水系中に分散させ、実質的に水に

難溶性の固体微粒子分散物の状態で添加することが好ましい。分散後の粒径は1 μm 以下が好ましい。

【0055】添加の時期は、ハロゲン化銀突起部形成以降〜乳剤塗布液の調製までの任意の時期に添加できる。又、ハロゲン化銀突起部形成時に添加するサイトディレクターとして本発明と併用して添加しても良い。

【0056】本発明において化学熱成工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0057】化学増感のために、銀イオンと反応しうる硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、テルル化合物を用いるテルル増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他、貴金属を用いる貴金属増感法等を単独又は組み合わせ用いることができるが、中でも、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、還元増感法等が好ましく用いられる。

【0058】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を含み、有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレンシアナート類（アリルイソセレンシアナート等）、セレン尿素類（N,N-ジメチルセレン尿素、N,N,N'-トリエチルセレン尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルセレン尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（セレンアセトン、セレンアセトフェノン等）、セレンアミド類（セレンアセトアミド、N,N-ジメチルセレンベンズアミド等）、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類（2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等）、セレンホスフェート類（トリ-p-トリセレンホスフェート等）、セリナイド類（トリフェニルホスフィンセリナイド、ジエチルセリナイド、ジエチルジセリナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤は、セレン尿素類、セレンアミド類及びセレンケトン類、セリナイド類である。

【0059】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-4} モル程度を用いる。又、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水又はメタノール、エタノール等の有機溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して添加する方法でも、あるいは、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、更に特開平4-140739号に開示される方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0060】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は、40~90℃の範囲が好ましく、より好ましくは45~

80℃である。又、pHは4～9、pAgは6～9.5の範囲が好ましい。

【0061】テルル増感剤及び増感法に関しては、広範なテルル増感剤が使用され、有用なテルル増感剤の例としては、テルロ尿素類（N，N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N，N'-ジメチルテルロ尿素、N，N'-ジメチル-N'フェニルテルロ尿素等）、ホスフィンテルリド類（トリブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリ-*i*-プロピルホスフィンテルリド、ブチル-*i*-プロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド等）、テルロアミド類（テルロアセトアミド、N，N-ジメチルテルロベンズアミド等）、テルロケトン類、テルロエステル類、イソテルロシアナート類などが挙げられる。テルル増感剤の使用技術は、セレン増感剤の使用技術に準じる。

【0062】この様にして製したハロゲン化銀粒子を含有する乳剤は、高感度であり、感光材料の安定性も改良されるが、本発明者らは、感光材料中に、一般式（I）で表されるハイドロキノン系化合物を含有する層を設けることにより、感光材料の経時での安定性が更に大きく改良される事を見いだした。添加する一般式（I）で表される化合物の量は多すぎても安定性をかえって悪化させ、又少なすぎても効果がない。適当な量としては、感光材料に塗布される銀1モルあたり0.0005～0.5モル、好ましくは0.002～0.1モルである。

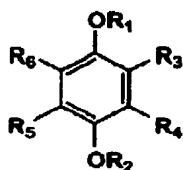
【0063】通常、還元剤の添加はハロゲン化銀をかぶらせるのが常識であり、なぜに還元剤であるハイドロキノンを追加することでこの様な効果が得られるのかは不明であり意外であった。添加する量がハロゲン化銀にたいし少ない量であることと、感光材料中のpHが6前後である事を考えるとこの領域ではハイドロキノンの還元性はそれほど強くなくむしろ、ハロゲン化銀表面の感光色素や、その他の増感性物質に対する様々な酸化性の成分による攻撃に対する酸化防止剤的な役割をはたすのでは無いかと考えられる。ハロゲン化銀突起部がエビタキシャル付着したハロゲン化銀粒子の表面は相当に活性なので、酸素やその他酸化性物質の影響がやすいと考えられる。

【0064】本発明に用いられる、ジヒドロキシベンゼン類は、以下の一般式（I）により表される。

【0065】

【化1】

一般式(I)



【0066】式中、R₁及びR₂は各々水素原子、それぞれ置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基又はシクロアルキル基を表し、R₃、R₄、R₅及びR₆は各々水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、それぞれ置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はスルホンアミド基を表す。

【0067】前記一般式（I）において、R₁及びR₂で表される置換、非置換のアルキル基としては炭素原子数1～32の直鎖状、分岐状いずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、3，5，5-トリメチルヘキシル基、*n*-オクチル基又は*n*-ドデシル基等があり、置換、非置換のアルケニル基としては炭素原子数2～32の直鎖状、分岐状いずれでもよく、例えばアリル基、ブチニル基、オクテニル基、オレイル基等を挙げることができ、置換、非置換のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基があり、置換、非置換のアシル基としては例えばアセチル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基等を挙げることができ、置換、非置換のシクロアルキル基としては、例えば5員乃至7員環が好ましく、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0068】前記一般式（I）において、R₃、R₄、R₅及びR₆にて表されるハロゲン原子としては例えばフッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子があり、置換、非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アシル基及びアリール基としては、上記のR₁及びR₂で表されるそれぞれの基と同義の基を表す。又、置換、非置換のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基等があり、置換、非置換のアルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、*n*-ドデシルチオ基等があり、置換、非置換のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等があり、置換、非置換のアリールチオ基としては例えばフェニルチオ基があり、置換、非置換のアシルアミノ基としては、例えばアセチルアミノ基、オクタノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等があり、置換、非置換のアルキルアミノ基としては、例えばメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、イソプロピルアミノ基等があり、置換、非置換のアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等があり、置換、非置換のスルホンアミド基としては、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基を挙げることができる。

【0069】上記の置換基を有する各基の置換基としては、例えばハロゲン原子（具体的には塩素原子、フッ素原子等）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ

基、シアノ基、アルキル基（具体的にはメチル基、エチル基、n-ブチル基等）、アルケニル基（具体的にはアリル基、ブチニル基等）、アルコキシ基（具体的にはメトキシ基、エトキシ基等）、アルキルチオ基（具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基等）、アルケニルオキシ基（具体的にはアリルオキシ基、プロベニルオキシ基等）、アルケニルチオ基（具体的にはアリルチオ基、プロベニルチオ基等）、アリール基（具体的にはフェニル基、トリル基等）、アリールチオ基（具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アリールアミノ基（具体的にはフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基等）、アルキルアミノ基（具体的にはメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、アルケニルアミノ基（具体的にはアリルアミノ基、プロベニルアミノ基等）、アシル基（具体的にはアセチル基、ベンゾイル基等）、アシルオキシ基 *

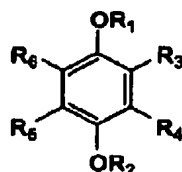
*（具体的にはアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）アシルアミノ基（具体的にはアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、カルバモイル基（具体的にはカルバモイル基、メチルカルバモイル基等）、スルホンアミド基（具体的にはスルホンアミド基、メタンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（具体的にはスルファモイル基、メチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（具体的にはメトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（具体的にはフェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）をあげることができる。

【0070】以下に前記一般式（I）で表される本発明に係わる化合物の代表的具体例を記載する。

【0071】

【化2】

一般式(I)



No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	H	H	H	H	H	H
2	H	H	—CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	H	H
3	H	H		H		H
4	H	H	H	—CH ₂ COOH	H	—CH ₂ COOH
5	H	H	H	—CH ₂ CH ₂ Br	H	—CH ₃
6	H	H	H		H	H
7	H	H	H	—SO ₃ Na	H	H
8	H	H	—CH ₂ —	H	—CH ₂ —	H
9	H	H	H	—SO ₃ NH ₄	H	H
10	—CH ₃	—CH ₃	H	H	H	H
11	H	H	H	—Br	H	H

【0072】これらの本発明に係わる化合物は、例えば 50 オイゲン・ミューラー著「メトーデン・デア・オルガニ

「ジエーン・ケミー」第4版、Georg Thieme 社刊(1976年)第6/1C巻等に記載されている方法によって容易に合成することが出来る。又市販品として入手する事もできる。

【0073】本発明に用いられる前記一般式(1)で表される化合物の添加量は、前述したようにハロゲン化銀1モルあたり、0.0005~0.5モル、好ましくは0.002~0.1モルである。

【0074】これらの化合物は通常、水又はメタノール等の溶液に0.1~1%になるように溶解して用いられ、添加時間は写真感光材料の製造工程の塗布、乾燥工程以前であれば任意の工程で添加することが出来る。

【0075】又添加される感光材料構成層はいつでもよいが、支持体に対し、ハロゲン化銀乳剤層より上の層に添加するか、ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。

*

【0076】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる乳剤は、物理熱成又は化学熱成前後の工程で各種の写真用添加剤を用いることができる。これらの添加剤を加えられた後、以下に示す支持体、例えば、トリアセチルセルロースや、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布され感光材料を形成する。

【0077】このような工程で使用される化合物としては例えば、リサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643(1978年12月)、(RD) No. 18716(1979年11月)及び(RD) No. 308119(1989年12月)に記載されている各種の化合物を用いることができる。これら3つの(RD)に記載されている化合物の種類と記載箇所を下記に掲載する。

【0078】

【表1】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648 右上		996	III
増感色素	23	IV	648~649		996~998	IV A
減感色素	23	IV			998	IV B
染料	25~26	VIII	649~650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648 右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	VI	649 右		998~1000	VI
増白剤	24	V	647 右		998	V
硬膜剤	26	X	651 左上		1004~1005	X
界面活性剤	26~27	XI	650 右下		1005~1006	XI
帯電防止剤	27	XIII	650 右下		1006~1007	XIII
可塑剤	27	XII	650 右下		1006	XII
スベリ剤	27	XII	650 右下			
マツト剤	28	XVI	650 右		1008~1009	XVI
バインダー	26	IX	651 左		1003~1004	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0079】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体としては、上記に記載したトリアセチルセルロースやポリエチレンテレフタレートフィルムなどが適当であるが、その他にも上記のRDに記載されているものが挙げられ、適当な支持体としては支持体表面は塗布層の接着性をよくするために下引き層を設けたりコロナ放電や紫外線照射などが施されてもよい。

【0080】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する場合は、自動現像機で処理され、現像から乾燥までの工程を15秒~120秒以内で完了される。即ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間(いわゆるDry to Dryの時間)が15秒~120秒以内であることで、より好ましくは15秒~90秒以内である。

【0081】現像時間は3~40秒で、好ましくは6~

20秒である。現像温度は25~50℃で、好ましくは30~40℃である。定着温度は約20~40℃で29~37℃が好ましく、定着時間は3~30秒で、好ましくは4~20秒である。

【0082】乾燥工程は通常35~100℃、好ましくは40~80℃の熱風を吹き付けたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが自動現像機に設置されていてよい。

【0083】自動現像機には現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機(特開平3-264953号)を用いてもよい。更に現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0084】本発明の処理方法では現像液と定着液の補充量はそれぞれ180ml/m²以下で処理されることで好ましく、更に好ましくは8~160ml/m²で、

17

特に10~100ml/m²で処理されるのが好ましい。

【0085】本発明の処理方法に用いられる現像主薬としては、レダクトン類、フェニドン類、ハイドロキノン、その他写真用処理剤に一般的に用いられるものならどれでもよい。特に好ましくはレダクトン類である。

【0086】また、保恒剤として亜硫酸塩の他、有機還元剤を保恒剤として用いることができる。その他にキレート剤や硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。また銀スラッジ防止剤を添加することも好ましい。シクロデキストリン化合物の添加も好ましく、特開平1-124853号記載の化合物が特に好ましい。現像液にはアミン化合物を添加することもでき、例えば米国特許第4,269,929号記載の化合物が特に好ましい。

【0087】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する場合、用いられる現像剤には、緩衝剤を用いてもよく、緩衝剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）等を挙げることができる。

【0088】また現像促進剤として例えばチオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

【0089】カブリ防止剤としては沃化カリウムの如き*

A1

オセインゼラチン 24.2g

水 9657ml

ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ

-ジサクシネートナトリウム塩（10%エタノール水溶液）

6.78ml

臭化カリウム

10.8g

10%硝酸

114ml

B1

2.5N硝酸銀水溶液

2825ml

C1

臭化カリウム

841g

水で

2825ml

D1

1.75N 臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

18

*アルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを例として挙げるることができる。

【0090】更に、現像剤組成物には、必要に応じてメチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、シクロデキストリン化合物等を現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤として使用することができる。更にステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0091】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する場合、使用される定着剤は定着剤として公知の化合物を添加できる。定着主薬やキレート剤、pH緩衝剤、硬膜剤、保恒剤などが添加でき、これらは例えば特開平4-242246号（4頁）や特開平5-113632号（2~4頁）記載のものが使用できる。その他公知の定着促進剤も用いることができる。

【0092】処理に先立ち、スターターを添加することも好ましく、スターターを固化して添加することも好ましい。スターターとしてはポリカルボン酸化合物の如き有機酸の他にKBrの如きアルカリ土類金属のハロゲン化合物や有機抑制剤、現像促進剤が用いられる。

【0093】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0094】実施例1

（種乳剤の調製）下記のようにして種乳剤1を調製した。

【0095】

42℃で特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて溶液A1に溶液B1及び溶液C1の各々464.3mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。

【0096】溶液B1及び溶液C1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A1の温度を60℃に上昇させ、3%KOHでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B1と溶液C1を同時混合法により、各々55.4ml/minの流量で42分間添加した。この42℃から60℃への昇温及び溶液B1、C1による再同時混合の間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液D1を用いてそれぞれ+

A2

オセインゼラチン

34.03g

ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ

-ジサクシネートナトリウム塩（10%エタノール水溶液）

2.25ml

種乳剤-1

1.722モル相当

水で

3150mlに仕上げる

B2

臭化カリウム

1734g

水で

3644mlに仕上げる

C2

硝酸銀

2478g

水で

4165mlに仕上げる

D2

3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子（平均粒径0.05μ）

から成る微粒子乳剤（*）

0.080モル相当

*0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに、7.06モルの硝酸銀と、7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液それぞれ2リットルを、10分間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。

【0100】反応容器内で溶液A2を60℃に保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の半分を5分かけて同時混合法にて添加し、その後引き続き溶液B2と溶液C2の残量の半分を37分かけて添加し、また引き続き溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B2とC2の残り全量を33分かけて添加した。この間、pHは5.8に、pAgは、8.8に終始保った。ここで、溶液B2と溶液C2の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化させた。

【0101】得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径0.984μ、平均厚さ0.22μ、平均アスペクト比約4.5、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.020μであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子

*8mV及び+16mVになるよう制御した。

【0097】添加終了後3%KOHによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行った。この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径（円直径換算）は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。又、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0098】（Em-1の調製）種乳剤1と以下に示す4種の溶液を用い、平板状ホスト粒子を調製した。

【0099】

の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

【0102】（Em-2の調製）上記Em-1を40℃にて溶融し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀の沃化銀含有率が12モル%となるような比で添加した。

【0103】次に最初のEm-1の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、銀1モルあたり増感色素（A）0.6ミリモル、増感色素（B）0.006ミリモル（いずれも銀1モルあたりの量）を固体微粒子状の分散物として添加し、以後塩化カルシウム、臭化ナトリウム、沃化銀微粒子乳剤（Em-1の調整で用いたのと同じもの）、及び硝酸銀溶液をこの順番で添加した。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局このEm-2の調

製で添加したハロゲン化物の組成比(モル%)はC1 : Br : I = 42 : 42 : 16になるよう添加した。

【0104】添加終了後この乳剤を40℃に冷却し、限外濾過モジュール(旭化成工業(株)製、分画分子量13000のポリアクリロニトリル膜を使用したタイプALP-1010)で限外濾過脱塩を行った後、10%ゼラチン溶液を加え50℃で30分間攪拌し、再分散した。再分散後40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

【0105】分光増感色素の固体微粒子状分散物は特開 10 平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。即ち分光増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。

【0106】増感色素(A):5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

増感色素(B):5,5'-ジ(4-スルホプロピル)ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

*

乳剤 No.	円相当直径 (μm)	厚み (μm)	AgX突起部形成時 平均粒子間距離
Em-1	0.984	0.22	AgX突起部無し
Em-2	0.984	0.22	最大
Em-3	0.984	0.22	極小

【0111】(Em-1,3の化学増感)得られたEm-1,3を60℃にした後に、アデニン、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液、増感色素(A)、(B)及びトリフェニルホスフィンセレンナイドの分散液を加え、30分後に沃化銀微粒子乳剤を添加し、総計2時間の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,※

アデニン
チオシアン酸カリウム
塩化金酸
チオ硫酸ナトリウム
トリフェニルホスフィンセレンナイド
増感色素(A)
増感色素(B)
安定剤(TAI)

上記のトリフェニルホスフィンセレンナイドの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルホスフィンセレンナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cm

*得られたEm-2を電子顕微鏡観察したところ、主平面である(1,1,1)面の周縁部にエビタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。成長終了後にハロゲン化銀突起部を形成したため、このときの平均粒子間距離は最大の時になる。

【0107】(Em-3の調製)Em-2の調製において、Em-1の調製後にEm-1を限外濾過モジュール(旭化成工業(株)製、分画分子量13000のポリアクリロニトリル膜を使用した、タイプALP-1010)を通して乳剤の体積が5分の1になるまで循環させることと、増感色素(A)、(B)を添加しないこと以外は同様にして、Em-3の調製を行った。

【0108】得られたEm-3を電子顕微鏡観察したところ、主平面である(1,1,1)面の周縁部にエビタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。乳剤の体積を5分の1にしてハロゲン化銀突起部を形成したため、このときの平均粒子間距離は極小になる。

【0109】調製したEm-1,2,3の粒径、厚み、ハロゲン化銀突起部形成時の平均粒子間距離をまとめると、以下の表のようになる。

【0110】

【表2】

※3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加した。ただし、増感色素(A)、(B)は特開平5-297496号公報に記載の方法に準じた方法で、固体微粒子状に分散したものをを用いた。尚上記の添加剤とその添加量(銀1モル当たり)を下記に示す。

【0112】

15mg
95mg
2.5mg
2.0mg
0.2mg
0.6mol
0.006mol
500mg

のディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50℃下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ、酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記実験に使用した。

【0113】(Em-2の化学増感)(Em-1、3の *た。

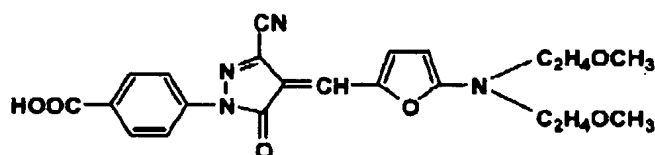
化学増感)において、増感色素(A)、(B)を添加し 【0114】(塗布液の調製と塗布)
ないこと以外は同様にして、Em-2の化学増感を行っ*

第1層(クロスオーバーカット層)

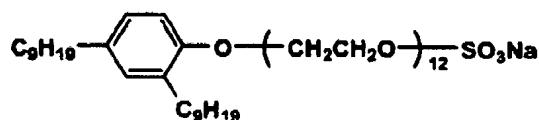
固体微粒子分散体染料(AH)	50mg/m ²
ゼラチン	0.5g/m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	10mg/m ²
化合物(S)	10mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ	
-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	10mg/m ²
コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm)	20mg/m ²

【0115】 ※ ※【化3】

固体微粒子分散体染料(AH)



化合物(S)



【0116】第2層の乳剤層塗布液は上記乳剤にハロゲ ★【0117】
ン化銀1モルあたり下記薬品を添加して塗布液とした。★30

第2層(乳剤層塗布液)

ポリマーラテックス

(ポリ(エチルアクリレート/メタクリル酸)=97/3)	5.0g
1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン	3.4g
ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量4.1万)	1.7g
2,6-ビス(ヒドラジンアミノ)-4-ジエチルアミノ	
-1,3,5-トリアジン	90mg
デキストラン(平均分子量3.9万)	28g

第3層(表面保護層塗布液) ☆た。

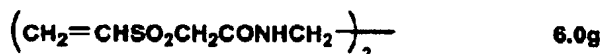
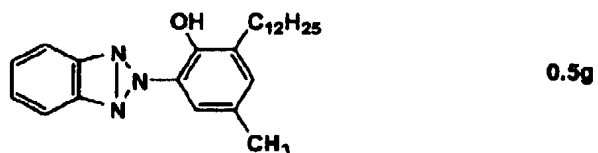
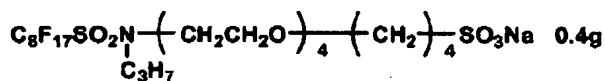
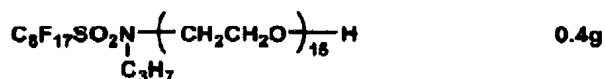
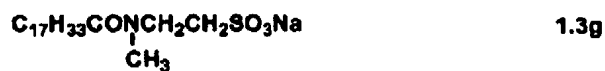
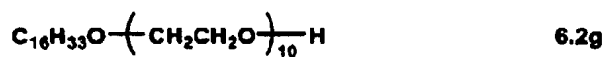
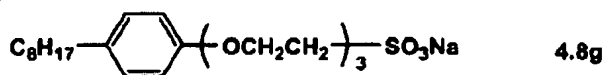
ゼラチン100gあたり下記薬品を添加して塗布液とし☆40 【0118】

マット剤(ポリメチルメタクリレート平均粒径2.5μm)	7.2g
滑り剤(流動パラフィン)	10g
一般式(I)の化合物	表3記載量

【0119】 【化4】

25

26



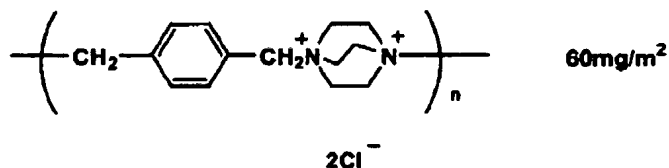
【0120】

ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量4.1万）
 水を加えて

2.2g
 1200mlとした。

【0121】特開昭62-115035号公報に記載された製造方法により作成し、あらかじめ乳剤塗布面側に下塗り加工を施し、バック面側に

*【0122】
 【化5】



【0123】

ジアセチルセルロース
 酸化ケイ素

143mg/m²
 5mg/m²

を塗設した青色着色トリアセチルセルロース支持体上に乳剤層の銀量、又表面保護層のゼラチン量が以下の値になる様に上記塗布液を塗布した。尚、用いた乳剤の種類 50

は表3に示した。

【0124】

第2層(乳剤層)

塗布銀量

2.4 g/m²

第3層(表面保護層)

ゼラチン量

0.5 g/m²

(固体処理剤の作製)

(固形状現像剤-1の調製)

造粒物(A)

1-フェニル-3-ピラゾリドン500g、N-アセチル-D、L-ベンシラミン10g、硼酸500g、グルタルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物1000gを、それぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmになる迄粉碎する。

【0125】この微粉にDTPA・5Na(ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム)300g、ジメゾンS(1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン)300g、アスコルビン酸4000g、亜硫酸ナトリウム1600g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール7.0g、結合剤マンニトール400gを加えてミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0126】造粒物(B)

炭酸カリウム11000g、重炭酸ナトリウム2000gを、それぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmになる迄粉碎する。各々の微粉に、結合剤マンニトールを800g加えてミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約15分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0127】このようにして得られた造粒物(A)と(B)をラウリル硫酸ナトリウム100gと、25℃・40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、21000個のアスコルビン酸主薬系現像錠剤を作製した。

【0128】使用液の調製法は、固形状現像剤24個に水を加えて使用液1リットルとする。

【0129】(固形状定着剤の調製)

造粒物(C)

チオ硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム(90/10重量比)15000g、β-アラニン1500g、酢酸ナトリウム4000gを、それぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmになる迄粉碎する。

【0130】この微粉に亜硫酸ナトリウム500g、過硫酸ナトリウム750g、結合剤マンニトール1300

gを加え、水添加量を50mlにして攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機で40℃で乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0131】造粒物(D)

硼酸700g、硫酸アルミニウム・18水塩1500g、琥珀酸1200gを(A)と同様に粉碎する。この微粉に硫酸水素ナトリウム200gを加え、水添加量30mlにして攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機で40℃で乾燥して水分を完全に除去する。

【0132】このようにして得られた造粒物(C)と(D)をラウリル硫酸ナトリウム150gと、25℃・40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、26000個の定着錠剤を作製した。使用液の調製法は、固形状定着剤28個に水を加えて使用液1リットルとし定着液-1とした。

【0133】上記で調製した現像液-1と定着液-1を自動現像機TCX-201(コニカ(株)製)に入れ60秒モードで以下の条件でランニング処理を行った。

【0134】現像温度、定着温度はともに36℃とし、実施例1で調製した写真感光材料を毎日、下記表3に記載の量を処理し、現像液と定着液を写真感光材料1m²当たり150mlずつ補充しながら3週間ランニングテストを行った。なお、ランニング開始時に自動現像機の現像槽にスターターとして、酢酸を現像pHが10.00になる量と、臭化カリウムを12.2g/lの濃度になる量を添加し、新液とした。

【0135】(試料の評価)

(1)感度の評価

得られた各試料のハロゲン化銀乳剤を有する面に、ピーク波長545nmの半値幅が15±5nmの露光光源としてタングステン光源(色温度2856°K)と図2に示したフィルター特性を有するフィルターを組み合わせ、0.05秒間露光を行い上記TCX-201で処理後、濃度測定を行なった。感度は試料1が最低濃度+1.0の濃度を得るのに必要な露光量の逆数を100とした時の相対値(相対感度)で示した。

【0136】(2)経時感度の評価

経時感度の代用評価用に得られた各試料を23℃80%RHの環境に1週間置いた後、(1)と同様の露光、処理、測定を行った。結果を表3に示す。

【0137】

【表3】

試料 No.	乳剤	ジヒドロキシ ベンゼン類	添加層	添加量 (g/Ag1 ml)	感度	経時感度	備 考
1	Em-1	なし	—	—	100	98	比較例
2	Em-1	I-1	保護層	1	101	98	比較例
3	Em-1	I-1	乳剤層	1	99	97	比較例
4	Em-1	I-7	保護層	1	100	98	比較例
5	Em-1	I-7	乳剤層	1	98	96	比較例
6	Em-2	なし	—	—	112	97	比較例
7	Em-2	I-1	保護層	1	110	98	比較例
8	Em-2	I-1	乳剤層	1	108	95	比較例
9	Em-2	I-7	保護層	1	113	97	比較例
10	Em-2	I-7	乳剤層	1	111	96	比較例
11	Em-3	なし	—	—	123	102	比較例
12	Em-3	I-1	保護層	0.75	123	120	本発明
13	Em-3	I-1	保護層	1.5	124	122	本発明
14	Em-3	I-1	保護層	3	123	121	本発明
15	Em-3	I-1	乳剤層	1	122	120	本発明
16	Em-3	I-1	乳剤層	3	120	118	本発明
17	Em-3	I-7	保護層	1	124	121	本発明
18	Em-3	I-7	保護層	3	124	120	本発明
19	Em-3	I-7	乳剤層	1	121	118	本発明
20	Em-3	I-7	乳剤層	3	120	118	本発明
21	Em-3	I-9	保護層	1	123	120	本発明
22	Em-3	I-9	保護層	3	123	121	本発明
23	Em-3	I-9	乳剤層	1	122	120	本発明
24	Em-3	I-9	乳剤層	3	121	119	本発明

【0138】本発明の試料は塗布直後も、経時後も感度が高いことがわかる。

【0139】

【発明の効果】高感度で、保存したときに感度低下のない、迅速処理可能な、ハロゲン化銀写真感光材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造設備に適用できるハロゲン化銀乳剤の製造装置の一例を示す概略図である。

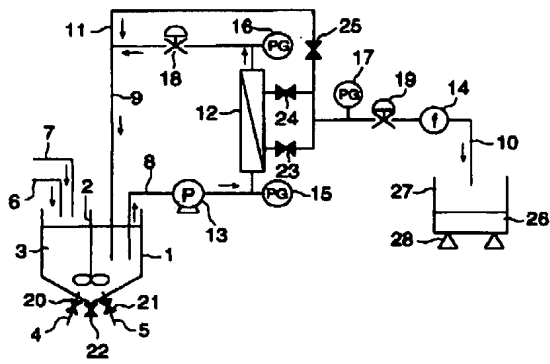
【図2】感度の評価に用いたフィルターの分光特性を示す図。

【符号の説明】

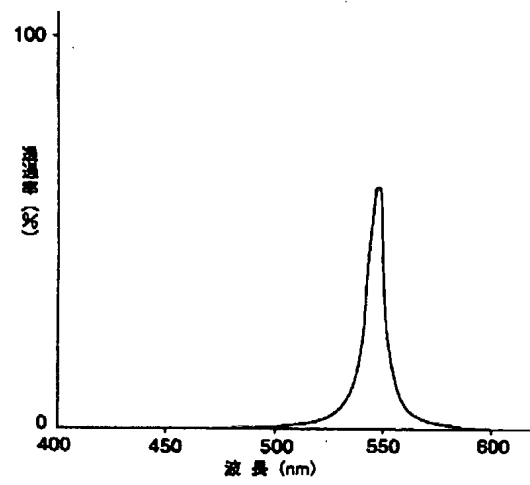
- 1 反応容器
- 2 攪拌機構
- 3 分散媒体
- 4 銀添加ライン
- 5 ハライド添加ライン
- 6 添加ライン

- 7 添加ライン
- 8 液取り出しライン
- 9 液戻しライン
- 10 透過液排出ライン
- 11 透過液戻りライン
- 12 限外濾過ユニット
- 13 循環ポンプ
- 14 流量計
- 15, 16, 17 圧力計
- 18 圧力調整用バルブ
- 19 流量調節用バルブ
- 20 銀添加バルブ
- 21 ハライド添加バルブ
- 22 液抜き取りバルブ
- 23, 24, 25 バルブ
- 26 限外濾過透過液
- 27 透過液受け容器
- 28 秤

【図1】



【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-123689

(43)Date of publication of application : 15.05.1998

(51)Int.Cl.

G03C 8/40

G03C 8/40

G03C 1/035

(21)Application number : 08-293260

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1996

(72)Inventor : UEHARA YOSHIKI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photographic material which is minimized in the load on environments, can perform an easy image recording, and has high sensitivity and low fog by containing specified silver halide grains in a photographic material containing one of a hardly soluble metal compound and a complex forming compound, which is stuck to a processing material containing the other after exposure to form an image.

SOLUTION: This photographic material has a photosensitive layer formed of a photosensitive silver halide, a compound forming a pigment by the coupling reaction with an oxide body of developing agent, and a binder. This photographic material contains one of a hardly soluble metal compound and a complex forming compound which can be reacted with the metal ion of this compound to form a complex so as to raise pH, and the processing layer of a processing material contains the other. The both are stuck together and heated under the presence of water and a developing agent to form an image on the photographic material side. This photographic material contains silver halide grains which are formed of flat grains and have at least one silver salt epitaxy formed on the grain surfaces in the photosensitive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-123689

(43)公開日 平成10年(1998)5月15日

(51)Int.Cl.⁸

G 0 3 C 8/40

識別記号

5 0 7

5 0 3

F I

G 0 3 C 8/40

5 0 7

5 0 3

1/035

1/035

H

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 48 頁)

(21)出願番号 特願平8-293260

(22)出願日 平成8年(1996)10月15日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 上原 麗樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 環境への負荷及び現像温度の変動に対するカブリの変動を低減する。

【解決手段】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーを含む1層以上の感光性層を有する感光材料であって、該感光材料が、難溶性金属化合物と該難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物の一方を1層以上に含有し、支持体上に該難溶性金属化合物と該錯形成化合物の他方を含有する処理層を有する処理材料を、該感光材料の露光後、該感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて水及び現像主薬の存在下で加熱することにより該難溶性金属化合物と該錯形成化合物を反応させることで感光材料側に画像を形成させる感光材料であり、該感光材料が1層以上の感光性層に、平板状粒子表面上に1種以上の銀塩エビタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーよりなる少なくとも一層の感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を支持体上の少なくとも1層に含有し、

支持体上に該難溶性金属化合物と該錯形成化合物の他方を含有する処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて水及び現像主薬の存在下で加熱することにより該難溶性金属化合物と該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも1層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 該難溶性金属化合物が、下記一般式(A)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

T、Q、 一般式(A)

【一般式(A)において、Tは多価金属イオンを表し、Qは、水の中で、錯形成化合物を構成するイオンの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものを表わし、pとqはそれぞれTとQの各々の原子価が均衡を保てる整数を表す】

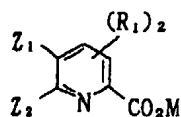
【請求項3】 同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤を併用することを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 該難溶性金属化合物が、亜鉛若しくはアルミニウムの酸化物、水酸化物又は塩基性炭酸塩であることを特徴とする請求項1、2及び3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 該錯形成化合物が下記一般式(B)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1、2、3及び4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(B)



【一般式(B)において、R₁、Z₁、Z₂はそれぞれ

水素原子、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、-CO₂M、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基又はアルキル基を表わし、2つのR₁は同一であっても異なってもよく、Z₁とZ₂は結合してピリジン環に縮合する環を形成してもよく、Mはアルカリ金属、グアニジン、アミジン又は4級アンモニウムイオンを表わす】

【請求項6】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーよりなる少なくとも1層の感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料と、支持体上に処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び/又は該処理材料面に水を供給し、その後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて加熱処理し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成するカラー画像形成方法であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも1層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有し、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が含有し、他方を該処理材料が含有し、水及び現像主薬の存在下、加熱処理して該難溶性金属化合物及び該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成することを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は画像を記録する新規なハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀を利用した写真感光材料は、近年、益々発展し、現在では簡易に高画質のカラー画像を入手することが可能となっている。例えば、通常カラー写真と呼ばれる方式ではカラーネガフィルムを用いて撮影を行い、現像後のカラーネガフィルムに記録された画像情報を光学的にカラー印画紙に焼き付けることでカラープリントを得る。近年ではこのプロセスが高度に発達し、大量のカラープリントを高い効率で生産する大規模な集中拠点であるカラーラボ又は店舗に設置された小型、簡易のプリンタプロセッサである所謂ミニラボの普及により誰もがカラー写真を手軽に楽しめるようになっている。

【0003】現在普及しているカラー写真では、減色法による色再現の原理が採用されている。一般的なカラーネガでは、透過支持体上に、それぞれ青、緑、そして赤色領域に感光性を有する感光素子であるハロゲン化銀乳

剤を含む複数の感光性層が設けられ、各感光性層中には各々が補色となる色相であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成する所謂カラーカプラーが含有され、各色素を形成する感光性層の組み合わせによりカラー画像の形成が可能となっている。撮影により像様に露光されたカラーネガフィルムは、芳香族第一級アミン現像主薬を含有するカラー現像液中で現像される。この時、感光したハロゲン化銀粒子は現像主薬によって現像、即ち、還元され、還元と同時に生成する現像主薬の酸化体と上記のカラーカプラーとのカップリング反応によって各色素が形成（発色）される。この発色現像によって生じた金属銀（現像銀）と、未反応のハロゲン化銀とをそれぞれ漂白及び定着処理によって取り除くことでカラー画像が形成される。カラーネガフィルムの感光波長領域及び発色色相と同様な感光波長領域及び発色色相とを有する感光性層が反射支持体上に組み合わせられたカラー感光材料であるカラー印画紙を現像処理後のカラーネガフィルムを通して光学的に露光し、これに上記と同様の発色現像と漂白及び定着処理とを施すことで撮影時の光景を再現したカラープリントが得られる。

【0004】このようなカラープリントを得るシステムは現在広く普及しているが、その簡易性を高める要求は益々強くなりつつある。その理由としては、第一に、上述の発色現像と漂白及び定着処理とを行うための処理浴では、その組成や温度を精密に制御する必要があり、そのための専門的な知識と熟練した操作とを必要とするからである。第二に、前記処理浴中の処理液には一般に発色現像主薬や漂白剤である鉄キレート化合物等のように環境問題上その排出の規制が必要な物質が含有されており、有害物質の漏洩を防止できる現像用の専用設備を必要とする場合が多いからである。第三に、近年の技術開発により短縮されたとはいえ、これらの現像処理は時間を要し、迅速に記録画像を再現する要求に対しては未だ不十分といわざるを得ないからである。こうした背景から、現存のシステムで用いられている発色現像主薬や漂白剤を使用せず、環境への負荷を軽減できる簡易なカラー画像形成システムを構築することへの要求が益々高まっている。

【0005】近時、前記要求に応えるべく、多くの改良技術が提案されている。例えば、IS&T's 48th Annual Conference Proceedingsの第180頁には、現像反応で生成した色素を媒染層に移動させた後、現像銀や未反応のハロゲン化銀を含む層を剥離することによりこれらを除去し、従来カラー写真の処理に必須であった漂白定着浴を不要にするシステムが開示されている。しかし、ここで提案されている技術では、発色現像主薬を含有する処理浴での現像処理は依然として必要であり、環境上の問題が解決されているとはいえない。

【0006】発色現像主薬を含有する処理液が不要なシ

ステムとして、富士写真フイルム（株）よりピクトログラフイーシステムが提供されている。このシステムは、塩基ブレカーサーを含有する感光材料に少量の水を供給し、受像材料と貼り合わせ、加熱することで現像反応を生じさせるので、前記処理浴を用いる必要がなく、環境上有利である。しかしながら、この方式は、形成された色素を色素固定層に固定し、これを色素画像として觀賞する用途に適用されていた。

【0007】また、高温で現像を行う所謂熱現像方式において好ましいハロゲン化銀はこれまでも種々提案されている。例えば、特公平2-48101号公報には粒子径が粒子厚みの5倍以上の平板状ハロゲン化銀を熱現像カラー感光材料に用いることで加熱現像進行性を改良する技術が開示されている。また、特開昭62-78555号公報には、熱現像カラー感光材料に、沃化銀含有率が4~40モル%であって、粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子を有機銀塩1モルに対して0.05~1モル含有させることで熱現像感光材料の長期保存安定性を改良する技術が開示されている。さらに、特開昭62-79447号公報には、熱現像カラー感光材料に、粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀含有率が4~40モル%であって、平均粒径が0.4μm以下の感光性ハロゲン化銀粒子とを含有させることで熱現像時の感度と最高濃度を改良する技術が開示されている。しかしながら、これらの技術もプリント用途の写真感光材料を目的としたものであるため、撮影に有効な感度を有する記録材料として利用できるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法の開発が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】こうした点に鑑み、環境への負荷が少なく、簡易な画像記録が可能な撮影用感光材料の開発を、上記のシステムを応用して種々検討したところ、撮影材料は高い感度を必要とするが、感度を高めようとすると、カブリが高くなったり、画質等が低下したり、熱現像での現像温度の変動に対するカブリの変動が大きくなるという問題が生じることが分かった。そこで、本発明の目的は、環境への負荷が少なく、簡易な画像記録が可能で、しかも高感度で、カブリが低く、且つ現像温度の変動に対するカブリの変動が少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の本発明により効果的に達成された。

【0010】(1) 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーよりなる少なくとも一層の感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であっ

て、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を支持体上の少なくとも1層に含有し、支持体上に該難溶性金属化合物と該錯形成化合物の他方を含有する処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて水及び現像主薬の存在下で加熱することにより該難溶性金属化合物と該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも1層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エピタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】(2) 該難溶性金属化合物が、下記一般式(A)で表わされる化合物であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

T、Q。 一般式(A)

【一般式(A)において、Tは多価金属イオンを表し、Qは、水の中で、錯形成化合物を構成するイオンの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものを表わし、pとqはそれぞれTとQの各々の原子価が均衡を保てる整数を表す]

【0012】(3) 同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤を併用することを特徴とする(1)又は(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

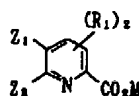
【0013】(4) 該難溶性金属化合物が、亜鉛若しくはアルミニウムの酸化物、水酸化物又は塩基性炭酸塩であることを特徴とする(1)、(2)及び(3)のいずれか1つに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】(5) 該錯形成化合物が下記一般式(B)で表わされる化合物であることを特徴とする(1)、(2)、(3)及び(4)のいずれか1つに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】

【化2】

一般式(B)



【0016】【一般式(B)において、R₁、Z₁、Z₂はそれぞれ水素原子、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、-CO₂M、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基又はアルキル基を表わし、2つのR₁は同一であっても異なってもよく、Z₁とZ₂は結合してピリジン環に縮合する環を形成してもよく、Mはアルカリ金属、グアニジン、アミジン又は4級アンモニウムイオン

を表わす]

【0017】(6) 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物及びバインダーよりなる少なくとも1層の感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料と、支持体上に処理層を有する処理材料を、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び/又は該処理材料面に水を供給し、その後、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層面及び該処理材料の処理層面を貼り合わせて加熱処理し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成するカラー画像形成方法であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が少なくとも1層の感光性層に、平板状粒子であって、粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エピタキシーが形成されたハロゲン化銀粒子を含有し、難溶性金属化合物とこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しpHを上昇させ得る錯形成化合物のいずれか一方を該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が含有し、他方を該処理材料が含有し、水及び現像主薬の存在下、加熱処理して該難溶性金属化合物及び該錯形成化合物を反応させることで該ハロゲン化銀カラー写真感光材料側に画像を形成することを特徴とするカラー画像形成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明においては、銀現像及び色素形成反応を促進する目的で、塩基ブレイカーとして、水に難溶性の難溶性金属化合物及びこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応する錯形成化合物の一方をハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、適宜、感光材料という)に、他方を処理材料にそれぞれ含有させ、感光材料の露光後、水の存在下で処理材料と感光材料とを貼り合わせて加熱することにより、難溶性金属化合物及び錯形成化合物を反応させて画像形成反応系のpHを上昇させる。

【0020】本発明における画像形成反応系とは、画像形成反応が起こる領域を意味する。具体的には、感光材料と処理材料のそれぞれに属する層が挙げられる。2つ以上の層が存在する場合には、その全層でも一層でもよい。

【0021】水、難溶性金属化合物及び錯形成化合物を用いて塩基を発生させる技術には、特開昭62-245262号等に記載されている公知の技術を用いることができる。つまり、本発明では、媒体として用いる水は、外から水を供給する方法、予め水を含むカプセル等を感光材料及び/又は処理材料に含有させ、加熱等によりカプセルを破壊して水を供給する方法等により、供給できる。

【0022】本発明に用いる難溶性金属化合物の例としては、水に対する溶解度(水100g中に溶解する物質

10

20

30

40

50

のグラム数)が0.5以下の炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩、水酸化物、酸化物、及び塩基性塩のようなこれらの化合物の複塩が挙げられる。

【0023】これらの中では、下記一般式(A)で表わされるものが好ましい。

T, Q.

一般式(A)

ここでTは多価金属イオン、例えば、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、Ca、Ba、Mg、Sr、Sn、Al、Sb、Bi等を表わす。Qは、水の中で錯形成化合物を構成するイオンの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものを表わし、後述する錯形成化合物におけるMの対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものが好ましく、Mがアルカリ金属、グアニジン、アミジン又は4級アンモニウムイオンを表す場合の対イオンとなることができ、且つアルカリ性を示すものがより好ましく、例えば、炭酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン、アルミン酸イオン、ヒドロキシイオン、酸素原子を表わす。pとqはそれぞれTとQの各々の原子価が均衡を保てる整数を表す。

【0024】一般式(A)で表される難溶性金属化合物の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウムカルシウム($CaMg(CO_3)_2$)、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化コバルト、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アンチモン、水酸化スズ、水酸化鉄、水酸化ビスマス、水酸化マンガン、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミン酸亜鉛、アルミン酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛($2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$)、塩基性炭酸マグネシウム($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$)、塩基性炭酸ニッケル($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$)、塩基性炭酸ビスマス($Bi_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、塩基性炭酸コバルト($2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2$)、酸化アルミニウムマグネシウムが挙げられる。

【0025】これらの化合物の中で、着色していないものがより好ましい。特に好ましい難溶性金属化合物としては、亜鉛若しくはアルミニウムの酸化物、水酸化物、及び塩基性炭酸塩で、最も好ましくは酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛である。難溶性金属化合物は、特開昭59-174830号等に記載のように親水性バイ

ンダー中に微粒子状に分散させて使用する。このときの微粒子の平均粒径は0.001~5 μm であり、好ましくは0.01~2 μm である。

【0026】本発明に用いる錯形成化合物は、前記難溶性金属化合物を構成する金属イオンと、安定度定数が 10^4 以上で1以上の値を示す錯塩を生成するものである。

【0027】本発明で用いる錯形成化合物は分析化学におけるキレート剤、写真化学における硬水軟化剤として公知のものである。その詳細は特開昭62-245262号公報の他、A. リングボム著、田中信行、杉晴子訳「錯形成反応」(産業図書)等にも記載されている。

【0028】また、これらの錯形成化合物については、例えば、エーイーマーテル、アールエムスミス(A. E. Martell, R. M. Smith)共著、「クリティカルスタビリティコンスタンツ(Critical Stability Constants)、第1~5巻」、プレナムプレス(Plenum Press)にも詳述されている。

【0029】具体的には、アミノポリカルボン酸類、イミノジ酢酸及びその誘導体、アニリンカルボン酸類、ピリジンカルボン酸類、アミノホスホン酸類、カルボン酸類(モノ、ジ、トリ、テトラカルボン酸、及びさらにフォスフォノ、ヒドロキシ、オキソ、エステル、アミド、アルコキシ、メルカプト、アルキルチオ、フォスフィノ等の置換基をもつ化合物)、ヒドロキサム酸類、ポリアクリレート類、ポリリン酸類等とアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類又は4級アンモニウム等との塩が挙げられる。

【0030】好ましい具体例としては、ピコリン酸、2,6-ピリジンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸、4-ジメチルアミノピリジン-2,6-ジカルボン酸、5-エチル-2-ピコリン酸、キノリン-2-カルボン酸、2-ピリジル酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、イソクエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(CDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸、ポリアクリン酸、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、下記化合物とアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類又は4級アンモニウムとの塩等が挙げられる。

【0031】

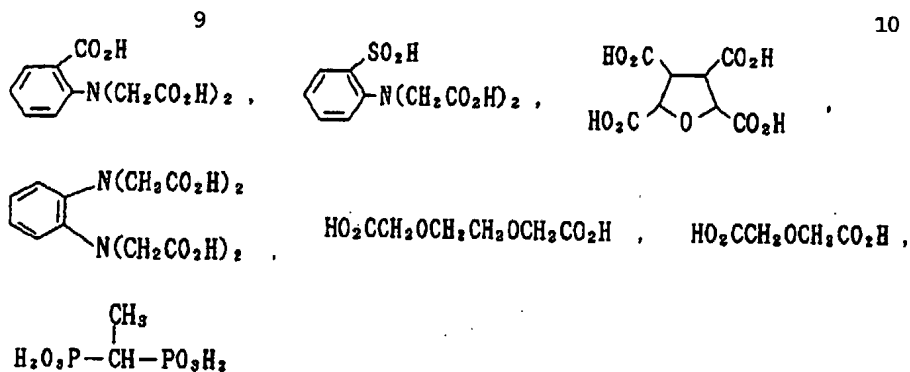
【化3】

10

20

30

40



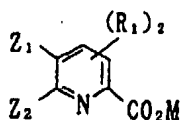
【0032】なかでも、-CO₂Mを少なくとも1つ有し、且つ環の中に窒素原子を1つ有する芳香族複素環化合物が好ましい。環としては単環でも縮合環でもよく、例えば、ピリジン環、キノリン環等が挙げられる。そして、-CO₂Mが環に結合する位置は、N原子に対してα位であることが特に好ましい。Mはアルカリ金属、グアニジン、アミジン及び4級アンモニウムイオンのうちのいずれかである。

【0033】さらに好ましい化合物としては、下記一般式(B)で表わされるものが挙げられる。

【0034】

【化4】

一般式(B)

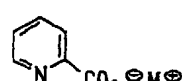
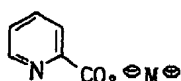
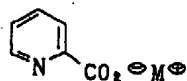


【0035】上記式において、R₁、Z₁及びZ₂は、*

塩基性炭酸亜鉛-

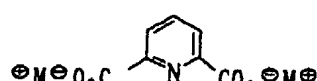
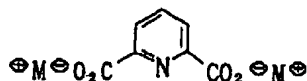
塩基性炭酸マグネシウム-

酸化亜鉛-



塩基性炭酸亜鉛-

塩基性炭酸マグネシウム-



【0038】

40 【化6】

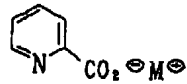
*は水素原子、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、-CO₂M、ヒドロキシカルボニル基、アミノ基又はアルキル基を表わす。2つのR₁は同一でも異なってもよい。また、Z₁とZ₂は結合してピリジン環に縮合する環を形成してもよい。アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、アルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0036】次に、好ましい難溶性金属化合物と錯形成化合物との組み合わせ例を列挙するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、ここでのM⁺はアルカリ金属イオン、置換若しくは非置換のグアニジウムイオン、アミジニウムイオン又は4級アンモニウムイオンを表わす。

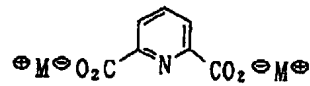
【0037】

【化5】

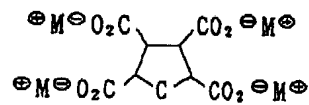
11
炭酸カルシウムー



酸化亜鉛ー



炭酸カルシウムー



炭酸バリウムー $\oplus M \oplus O_2 C - CO_2 \oplus M \oplus$

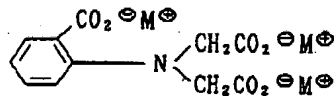
炭酸カルシウムー トリポリリン酸の $M \oplus$ 塩

炭酸カルシウムー クエン酸の $M \oplus$ 塩

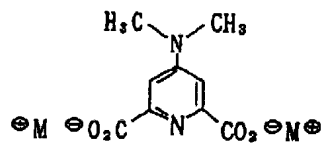
炭酸カルシウムー ポリアクリル酸の $M \oplus$ 塩

[0039]

炭酸カルシウムー

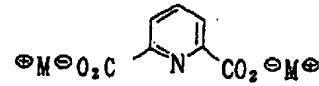


水酸化亜鉛ー

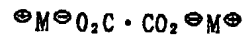


[0040]

炭酸カルシウムー

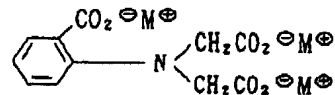


炭酸カルシウムー

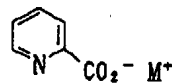


* * [化7]

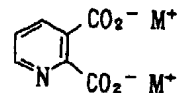
酸化マグネシウム



水酸化亜鉛ー

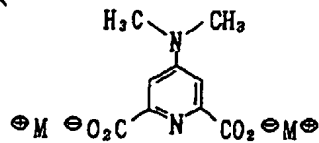


水酸化亜鉛ー



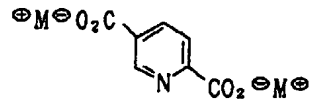
[化8]

13
水酸化スズー

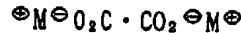


水酸化マグネシウム-ヘキサメタリン酸のM[⊕]塩

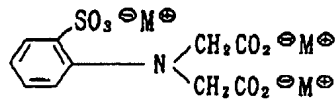
炭酸カルシウムー



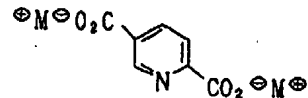
塩基性炭酸マグネシウムー



炭酸カルシウムー



塩基性炭酸亜鉛ー

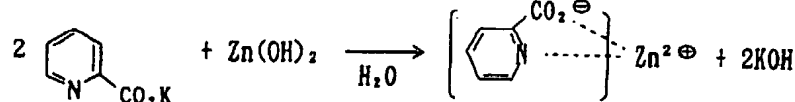


【0041】これらの組合せは、単独で使用しても、2組以上を併用してもよい。また、これらの組み合わせを、公知の塩基又は塩基ブレカーサーと併用することができる。ここで、本発明において反応系のpHを上昇させる機構について、ピコリン酸カリウムと水酸化亜鉛*

*の組合せを例に挙げて説明する。両者の反応は次式で示される。

【0042】

【化9】



【0043】すなわち、水が媒体として存在すると、ピコリン酸イオンが亜鉛イオンと錯形成反応を起こして上記式で示される反応が進行する結果、反応系は高いアルカリ性を呈することになる。

【0044】本発明では、前述のとおり、上記難溶性金属化合物及び錯形成化合物の一方が感光材料に、他方が処理材料に含有されるが、難溶性金属化合物が感光材料に、錯形成化合物が処理材料に含有されることが好ましい。

【0045】本発明において、難溶性金属化合物及び錯形成化合物の使用量は画像形成反応系のpHを8以上、好ましくは9~13に上昇させるに十分な量であればよい。より具体的には、難溶性金属化合物又は錯形成化合物の添加量は、化合物種、難溶性金属化合物の粒子サイズ、錯形成反応速度等に依存するが、各々塗布膜を重量に換算して50重量%以下で用いるのが適当であり、0.01重量%から40重量%の範囲がより好ましい。さらに、本発明において反応系の錯形成化合物の含有量は、難溶性金属化合物の含有量に対しモル比で1/100倍乃至100倍、特に1/10倍乃至20倍が好まし

い。

【0046】難溶性金属化合物を感光材料中に含有させる場合の含有量は、0.01~5g/m²であり、好ましくは0.05~2g/m²である。また、錯形成化合物を処理材料中に添加する場合の含有量は、0.01~10g/m²であり、好ましくは0.05~5g/m²である。

【0047】次に、本発明に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤について説明する。本発明で平板状ハロゲン化銀粒子（以下「平板粒子」という）とは2つの対向する平行な主平面を有するハロゲン化銀粒子である。本発明の平板粒子は1枚の双晶面又は2枚以上の平行な双晶面を有する。ここで、双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。この平板粒子は少なくとも一対の平行な外表面を有し、その平面形状は、三角形、六角形状又はこれらが丸みを帯びた形状となっている。

【0048】本発明に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤では、平板粒子の投影面積が全粒子の全投影面積の100乃至50%を占めることが好ましく、100乃至8

0%を占めることがより好ましく、100乃至90%を占めることが特に好ましい。全粒子の全投影面積に対し平板粒子の投影面積が占める割合が50%未満では平板粒子のメリット(感度/粒状比、鮮鋭度の向上)を活かし切れず好ましくない。

【0049】本発明の平板粒子の平均粒子厚みは0.01乃至0.5 μ mであることが好ましく、0.03乃至0.4 μ mであることがより好ましく、0.03乃至0.3 μ mであることが特に好ましい。ここで、平均粒子厚みとは感光性ハロゲン化銀乳剤中の全平板粒子の粒子厚みの算術平均である。平均粒子厚みが0.01 μ m未満では圧力性が悪化し好ましくない。一方、平均粒子厚みが0.5 μ mを超えると平板粒子のメリットを活かし切れず好ましくない。

【0050】本発明の平板粒子の平均等価円相当直径は0.3乃至5 μ mであることが好ましく、0.4乃至4 μ mであることがより好ましく、0.5乃至3 μ mであることが特に好ましい。ここで、平均等価円相当直径とは感光性ハロゲン化銀乳剤中の全平板粒子の等価円相当直径の算術平均である。平均等価円相当直径が0.3 μ m未満では本発明の効果が得られにくく好ましくない。一方、平均等価円相当直径が5 μ mを超えると圧力性が悪化するので好ましくない。

【0051】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤では、全平板粒子の平均アスペクト比が2乃至100であることが好ましく、3乃至50であることがより好ましく、4乃至40であることが特に好ましい。ここで、アスペクト比とは、ハロゲン化銀粒子の厚みに対する等価円相当直径の比、即ち、個々のハロゲン化銀粒子の投影面積の等価円相当直径を粒子厚みで割った値であり、平均アスペクト比とは感光性ハロゲン化銀乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の算術平均である。平均アスペクト比が2未満では平板粒子のメリットを活かし切れず好ましくない。一方、平均アスペクト比が100を超えると圧力性が悪化し好ましくない。このアスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径(等価円相当直径)及び厚みを求め、これらからアスペクト比を求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影(シャドウ)の長さから算出する。

【0052】本発明では上記の範囲の粒子厚みとアスペクト比を適宜選択できるが、粒子厚みが薄くアスペクト比の高い平板粒子を用いることが好ましく、その粒子形成法には種々の方法を用いることができるが、例えば、米国特許第5,494,789号に記載の粒子形成法を用いることができる。

【0053】アスペクト比の高い平板粒子を形成するには、小サイズの双晶核を生成させることが重要である。そのために、低温、高pBr、低pHでゼラチン量を減らしたり、メチオニン含有量の少ないゼラチン、低分子

量のゼラチン、フタル化したゼラチン誘導体を使用したり、短時間で核形成を行うことが好ましい。核形成後は物理熱成により平板粒子核(平行多重双晶核)のみ成長させ、他の正常晶の核、一重双晶の核、非平行多重双晶核を消失させて、選択的に平行多重双晶の核を残す。その後、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応容器中に添加し粒子を成長させて平板粒子からなる乳剤を調製する。あらかじめ別に調製した、又は別の反応容器で同時に調製したハロゲン化銀微粒子を添加することにより、銀とハライドとを供給し、粒子を成長させることも好ましい。

【0054】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤では、最短の辺の長さに対する、最長の辺の長さの比が2乃至1である六角形の平板粒子の投影面積が感光性ハロゲン化銀乳剤中の全粒子の投影面積の100乃至50%を占めることが好ましく、100乃至70%を占めることがより好ましく、100乃至90%を占めることが特に好ましい。上記六角形以外の平板粒子が混入すると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0055】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤は単分散性であることが好ましい。

【0056】本発明の全ハロゲン化銀粒子の粒径分布の変動係数は35乃至3%であることが好ましく、30乃至3%であることがより好ましく、20乃至3%であることが特に好ましい。該変動係数が35%を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。ここで、粒径分布の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の球相当直径の標準偏差を平均球相当直径で割った値である。

【0057】次に、平板粒子のメリットについて述べ

る。平板粒子は、同一体積の正常晶と比べて、表面積が大きく、増感色素の吸着量が多いので、色増感感度、現像速度の点で有利である。従って、同じ感度で比較した場合、平板粒子の体積は正常晶粒子の体積より小さく、同じ感度及び同じ使用量(重量)で比較した場合、平板粒子を使用したときの粒子数は正常晶粒子を使用したときの粒子数より多いので、現像開始点数が増え、撮影用感光材料における重大な性能である、粒状性に優れる。また、粒状性に優れるので塗布銀量の軽減も可能であり、高感度撮影感光材料の問題点である放射線カブリ抑制の点でも優れる。さらに、塗布銀量の軽減は、現像処理後の感光材料を定着させずにスキャナーで読みとる際に画像情報の劣化を引き起こすヘイズを下げるのにも有効である。また、平板粒子は、塗布時に配向して並ぶため、感光材料の薄層化を可能にし、鮮鋭度にも優れる。平板粒子を用いると以上のようなメリットが得られる。

【0058】本発明では、ホストとしての平板粒子(以下、ホスト平板粒子という)表面上に少なくとも1種の銀塩エヒタキシーが形成されたエヒタキシャルハロゲン化銀粒子を使用する。本発明のホスト平板粒子のハロゲン組成としては、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭

化銀等を用いることができるが、臭化銀、沃臭化銀を用いることが好ましい。ホスト平板粒子が沃化銀、塩化銀の他に、他の沃化物又は塩化物を含む場合、これらの沃化物又は塩化物は粒子内に均一に分布させてもよいし、局在させてもよい。

【0059】本発明のホスト平板粒子の沃化銀含有率の範囲は0乃至20モル%であることが好ましく、0乃至12モル%であることがより好ましく、0乃至10モル%であることが特に好ましい。沃化銀を含有することは色素吸着の強化、固有感度の上昇等の点で好ましい。しかし、沃化銀含有率が20モル%を超えると一般に現像速度が遅れるため好ましくない。

【0060】本発明の乳剤粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は0乃至30%であることが好ましく、0乃至25%であることがより好ましく、0乃至20%であることが特に好ましい。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は30%を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。個々の乳剤粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、1個1個の粒子の組成を分析することにより測定できる。また、沃化銀含有率分布の変動係数とは個々の粒子の沃化銀含有のばらつき（標準偏差）を平均沃化銀含有率で割った値である。

【0061】本発明において、銀塩エビタキシーをホスト平板粒子の表面の選択された部位に形成することが好ましく、ホスト平板粒子のコーナーやエッジ（平板粒子を上から見た時、粒子の側面及び各辺の辺上の部位）に限定的に形成することが好ましい。銀塩エビタキシーは化学増感サイトを提供すると共に電子トラップとして働き有効な潜像を形成すると考えられ、写真感度の上昇に寄与する。従って、その形成部位を限定することは粒子内の潜像分散防止、粒子間の均質な化学増感の点で重要である。本発明では粒子内及び粒子間で均質にホスト平板粒子の表面の選択された部位に銀塩エビタキシーを形成することが好ましい。

【0062】具体的な銀塩エビタキシーのサイトダイレクトの方法には、米国特許第4、435、501号に記載の銀塩エビタキシー形成前にホスト粒子に分光増感色素（例えば、シアニン色素）やアミノデザイン類（例えば、アデニン）を吸着させる方法及びホスト粒子に沃化銀を含有させる方法等があり、これらが好適に使用される。

【0063】また、銀塩エビタキシー形成前に沃化物イオンを添加し、ホスト粒子に沈積させることも好ましい。

【0064】本発明では、これらのサイトダイレクト方法を適宜選択することができ、またこれらを組み合わせても用いることもできる。

【0065】銀塩エビタキシーがホスト平板粒子表面積を占有する割合は1乃至50%であることが好ましく、より好ましくは2乃至40%、特に好ましくは3乃至3

0%である。銀塩エビタキシーの占有率が1%未満又は50%を超えると本発明の効果が得られにくく好ましくない。

【0066】銀塩エビタキシーの銀量はハロゲン化銀平板粒子の総銀量に対して0.3乃至50モル%であることが好ましく、0.3乃至25モル%であることがより好ましく、0.5乃至15モル%であることが特に好ましい。ハロゲン化銀平板粒子の総銀量に対する銀塩エビタキシーの銀量の割合が0.3%未満又は50%を超えると本発明の効果が得られにくく好ましくない。

【0067】本発明では、銀塩エビタキシーの組成を適宜選ぶことができ、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオンのいずれかを含むハロゲン化銀を使用できるが、少なくとも塩化物イオンを含むハロゲン化銀であることが好ましい。

【0068】本発明に好適に使用されるハロゲン化銀エビタキシーである塩化銀含有エビタキシーの場合、塩化銀はホスト粒子である臭化銀、沃臭化銀と同じ面心立方格子構造を形成するのでエビタキシー形成は容易である。しかしながら、2種のハロゲン化銀により形成される格子間隔に差があり、この差により写真感度増加に寄与するエビタキシー接合が形成される。

【0069】本発明では、ハロゲン化銀エビタキシーに含まれる塩化銀含有率は、ホスト平板粒子に含まれる塩化銀含有率よりも、少なくとも10モル%高いことが好ましく、15モル%以上高いことがより好ましく、20モル%以上高いことが特に好ましい。両者の差が10モル%未満では本発明の効果が得られにくく好ましくない。

【0070】また、ハロゲン化銀エビタキシーに沃化物イオンを導入することは高感化のために好ましい。本発明では、ハロゲン化銀エビタキシー中の総銀量に対してこのハロゲン化銀エビタキシーに沃化銀として含まれる銀量の割合は少なくとも1モル%であることが好ましく、少なくとも1.5モル%であることがより好ましい。ハロゲン化銀エビタキシーにハロゲン化物イオンを導入する際、その導入量を増やすために、エビタキシーの組成に応じた順序でハロゲン化物イオンを導入することが好ましい。例えば、内部に塩化銀が多く含まれ、中間部に臭化銀が多く含まれ、外部に沃化銀が多く含まれるエビタキシーを形成する場合には、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオンの順にこれらのハロゲン化物を添加して、添加されたハロゲン化物イオンを含むハロゲン化銀の溶解度を他のハロゲン化銀の溶解度より低下させて、そのハロゲン化銀を沈殿させ、該ハロゲン化銀に富んだ層を形成する。

【0071】ハロゲン化銀以外の銀塩、例えば、ロタン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が銀塩エビタキシーに含まれていてもよい。

【0072】銀塩エビタキシーを形成する方法には、ハ

ロゲン化物イオンを添加する方法、硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液をダブルジェット法で添加する方法、ハロゲン化銀微粒子を添加する方法等があり、これらの方法を適宜選択することができる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

【0073】銀塩エビタキシーを形成する時の系の温度、pH、pAg、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類及び濃度等は広範に変化し得る。

【0074】銀塩エビタキシーがホスト平板粒子表面に形成されたハロゲン化銀平板粒子乳剤に関しては、最近、例えば、欧州特許第0,699,944A号、同第0,701,165A号、同第0,701,164A号、同第0,699,945A号、同第0,699,948A号、同第0,699,946A号、同第0,699,949A号、同第0,699,951A号、同第0,699,950A号、同第0,699,947A号、米国特許第5,503,971号、同第5,503,970号、同第5,494,789号、特開平8-101476号、同8-101475号、同8-101473号、同8-101472号、同8-101474号、同8-69069号に開示されているが、これらに記載の粒子形成法を本発明では用いることができる。

【0075】上記特許の中に記載がある、粒子厚みが0.07 μ m未満の平板粒子を本発明におけるホスト粒子に用いる場合、ホスト粒子の形態保持又は銀塩エビタキシーの粒子エッジ／コーナー部へのサイトダイレクトの為に、ホスト粒子の外側領域（最後に沈殿する部分であり、粒子のエッジ／コーナー部を形成する）は中央領域の沃化銀含有率より少なくとも1モル%高い沃化銀含有率であることが好ましい。その時の外側領域の沃化銀含有率は1乃至20モル%であることが好ましく、より好ましくは5乃至15モル%である。外側領域の沃化銀含有率が1モル%未満では上記の効果が得られにくく、20モル%を超えると現像速度が遅れるので好ましくない。

【0076】この場合、ホスト粒子の総銀量に対する沃化銀を含有する外側領域の総銀量の割合は10乃至30%であることが好ましく、より好ましくは10乃至25%である。該割合が10%未満又は30%を超えると上記の効果が得られにくく好ましくない。

【0077】また、その時の中央領域の沃化銀含有率は0乃至10モル%であることが好ましく、1乃至8モル%であることがより好ましく、1乃至6モル%であることが特に好ましい。中央領域の沃化銀含有率が10モル%を超えると現像速度が遅れるため好ましくない。

【0078】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤にはドーバントを導入してもよい。「ドーバント」とは本発明のハロゲン化銀平板粒子の面心立方結晶格子構造内に含まれる銀及びハロゲン化物イオン以外の物質を意味す

る。本発明では、ハロゲン化銀面心立方結晶格子構造に有用として知られる通常のドーバントはいずれも用いることができ、元素周期律表内の広範囲の周期及び族から選択できる。

【0079】本発明で使用される、金属イオン及び金属錯体イオンによる電子トラップの深さの値は、R. S. Eachus, R. E. Grave と M. T. Olm による Phys. Stat. Sol (b) の 88 巻 705 頁 (1978) に ESR を用いた動力学測定で得られる。

【0080】電子トラップの深さは、中心金属イオンの種類、リガンドの種類、錯体の点群の対称性 (Oh, D4h, C4v 等)、基盤のハロゲン組成で変わりうる。電子トラップの深さは、中心金属イオン又は金属錯体イオンの電子の最低非占有軌道のエネルギー準位が、ハロゲン化銀の伝導帯の底より低いか高いかで決定される。金属イオンの最低非占有軌道がハロゲン化銀の伝導帯より高い場合は、中心金属イオンのクーロン力による緩い束縛を電子に与えるので、浅い電子トラップになる。金属イオンの最低非占有軌道がハロゲン化銀の伝導帯より低い場合は、伝導帯からのエネルギー差が、電子トラップの深さに対応する。

【0081】浅い電子トラップの深さは、0.2 eV 以下であることが好ましく、0.1 eV 以下であることがより好ましい。浅い電子トラップとなりうる金属イオン又は金属錯体イオンは、 Pb^{2+} 、 $[M(CN)_x]^{L,N}$ である。ここで、M は、 Fe^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ir^{2+} 、 Re^{2+} で、x は 4, 5, 6 で、L, N は、ハロゲンイオン、例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素イオン、 SCN^- 、 NCS^- 、 H_2O のような無機リガンド、又はピリジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾールのような有機リガンドである。x+y+z=6 を満たすように、y, z の値が定まる。通常、リガンドを有している場合、配位数は 6 である。

【0082】比較的深い電子トラップの深さは、0.35 eV 以上であることが好ましく、0.5 eV 以上であることがより好ましい。これらの電子トラップとなりうる金属イオン又は金属錯体イオンは、ハロゲンイオンリガンド、ロダンイオンリガンドを有する Ir, Rh, Ru, Pd、ニトロシルリガンドを 1 種類以上有する Ru、シアニリガンドを有する Cr である。例えば、 $[IrCl_6]^{3-}$ 、 $[IrBr_6]^{3-}$ 、 $[Ir(SCN)_6]^{3-}$ 、 $[IrI_6]^{3-}$ 、 $[RhCl_6]^{3-}$ 、 $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[Cr(CN)_6]^{3-}$ 、 $[RhCl_6]^{3-}$ 、 $[RhBr_6]^{3-}$ 、 $[PdCl_6]^{4-}$ 等が好ましく用いられる。

【0083】上記の金属イオン又は金属錯体イオンの添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-9} ~ 10^{-2} モル程度である。

【0084】ハロゲン化銀粒子において、前記金属イオン及び／又は金属錯体イオン（以下「金属イオン等」と称することがある）は、粒子の内部に均一な状態で又は局在した状態で組み込まれてもよいし、粒子の表面に露出した状態で組み込まれてもよいし、粒子の表面には露出しないが、該表面近傍に局在した状態で組み込まれてもよい。

【0085】エピタキシャル粒子においては、基盤の結晶であってもよいし、接合部の結晶であってもよい。ハロゲン組成の異なる相を有する多重構造型の感光性ハロゲン化銀乳剤においては、組成毎に含有させる金属イオンを変化させてもよい。

【0086】前記金属イオン等の添加は、粒子形成時のハロゲン化物水溶液若しくは水溶性銀塩溶液に該金属塩溶液を混合して、粒子形成中に連続して添加したり、該金属イオン等がドーブされた感光性ハロゲン化銀乳剤微粒子を添加したり、又は、該金属イオン等を含む金属塩溶液を粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後に直接添加したりすることで行える。粒子形成中には、該金属イオン等を含む金属塩溶液を連続して添加してもよい。

【0087】前記金属塩を、水又はメタノール、アセトン等の適当な溶媒に溶かす場合、溶液を安定化するために、ハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）、チオシアン酸若しくはその塩、又はハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr 等）を添加する方法を用いることができる。また、必要に応じて、酸、アルカリ等を加えるのも、溶液安定化の観点で好ましい。

【0088】感光性ハロゲン化銀乳剤中における前記金属イオン等の含有量は、例えば、原子吸光、偏光ゼーマン分光、ICP分析等により測定される。前記金属錯体イオンのリガンド、 CN^- 、 SCN^- 、 NO^- 等が感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されていることは、赤外吸収（特にFT-IR）で確認される。

【0089】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤における平板粒子は、転位線を有していてもよい。転位線とは、結晶の滑り面上で、既に滑った領域と未だ滑らない領域の境界にある線状の格子欠陥のことである。

【0090】ハロゲン化銀結晶の転位線に関しては、

1) C. R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956), 2) C. R. Berry, D. C. Skilman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964), 3) J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1967), 4) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971), 5) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972) 等の文献があり、X線回折法又は低温透過型電子顕微鏡を用いた直接的観察方法により解析できる。

【0091】透過型電子顕微鏡を用いて転位線を直接観察する場合、ハロゲン化銀粒子に前記転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して、感光性ハロゲン化銀乳剤から取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（例えば、プリントアウト）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察することができる。この場合、ハロゲン化銀粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25 μm の厚さに対して、200 kV以上）の電子顕微鏡を用いたほうがより鮮明に観察することができる。

【0092】特開昭63-220238号にはハロゲン化銀粒子中に転位線をコントロールして導入する技術に関する記載がある。転位線を導入した平板粒子は転位線のない平板粒子と比較して、感度、相反則等の写真特性に優れていることが示されている。

【0093】平板粒子の場合、前述のように電子顕微鏡を用いて撮影した粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置と本数を求めることができる。本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤における平板粒子が転位線を有する場合、その位置は、例えば、粒子の頂点部、フリッジ部に限定する、又は主平面部全体にわたって導入する等の中から選ぶことができ任意であるが、特にフリッジ部に限定することが好ましい。

【0094】本発明でいうフリッジ部とは平板粒子の外周のことをいい、詳しくは平板粒子の辺から中心にかけての沃化銀の分布において、辺側から見て、初めて、ある点における沃化銀の含有率が粒子全体の平均沃化銀含有率を超えた点、又は下回った点の外側をいう。

【0095】本発明において、平板粒子が転位線を有する場合、該転位線の密度は任意であり1粒子当たり10本以上、30本以上、50本以上等場合に応じて適宜選択できる。

【0096】次に、本発明における、ホストとしての平板状ハロゲン化銀粒子の表面上に少なくとも1種の銀塩エピタキシーが形成されたエピタキシャルハロゲン化銀粒子を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤及びこれと併用する前記感光性ハロゲン化銀乳剤以外の感光性ハロゲン化銀乳剤について説明する。なお、以下の説明においては、便宜上両者の乳剤をまとめて「ハロゲン化銀乳剤」と称することがある。ハロゲン化銀乳剤は、具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同第4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記する）No. 17, 029 (1978年)、同No. 17, 643 (1978年12月) 22~23頁、同No. 18, 716 (1979年11月) 648頁、同No. 307, 105 (1989年11月) 863~865頁、特開昭62-253159号、同64-13546号、特開平2-236546号、同3-11

0555号、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)等に記載されている方法を用いて調製したハロゲン化銀乳剤の中から選ぶことができる。

【0097】ハロゲン化銀乳剤の一般的な調製方法は、前記のグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)等の記載を参照すればよい。即ち、酸性法、中性法、及びアンモニア法のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るためには、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、所謂コントロールダブルジェット法も用いることができる。

【0098】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩及びハロゲン塩の添加濃度、添加量、並びに添加速度を上昇させてもよい(特開昭55-142329号、同55-158124号、米国特許第3,650,757号等)。さらに、反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。また、ハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じて適宜選択することができる。pH範囲は2.2~7.0であることが好ましく、2.5~6.0であることがより好ましい。

【0099】本発明における乳剤調製時に用いられる保護コロイドとしては、ゼラチンが好ましく使用されるが、それ以外の親水性バインダーも用いることができる。親水性バインダーは、単独又はゼラチンとの併用で

使用できる。親水性バインダーとしては、例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、アルブミンやカゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロースやセルロース硫酸エステル類等のようなセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、澱粉誘導体、多糖類、カラギナン、ポリビニルアルコールや変成アルキルポリビニルアルコールやポリビニル-N-ビロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドやポリビニルイミダゾールやポリビニルピラゾール等の単一若しくは共重合体のような合成親水性高分子、米国特許第3,615,624号記載のチオエーテルポリマーも好ましく使用できる。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチンや脱灰ゼラチンやフタル化ゼラチン、カルバモイルゼラチン、エステル化ゼラチンのようなゼラチン誘導体や低分子のゼラチンを、平板粒子を形成する際に好ましく使用できる。過酸化水素のような酸化剤で酸化処理されたゼラチンも、平板粒子を形成する際に有効であることが知られている。Bull. Soc. Photo. Japan. No. 16の30頁(1966)に記載されたような酵素で処理されたゼラチンも、低分子化ゼラチンとして使用できる。ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0100】ハロゲン化銀乳剤の形成時に、ハロゲン化銀溶剤を用いることが好ましく、このようなハロゲン化銀溶剤の例としては、チオシアン酸塩(米国特許第2,222,264号、同第2,448,534号、同第3,320,069号各明細書記載)、チオエーテル化合物(米国特許第3,271,157号、同第3,574,628号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,347号各明細書記載)、チオン化合物(特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号各公報記載)、イミダゾール系化合物(特開昭54-100717号記載)、ベンズイミダゾール(特公昭60-54662号)、及びアミン化合物(特開昭54-100717号公報記載)を挙げることができる。なお、アンモニアも悪作用を伴わない範囲でハロゲン化銀溶剤と併用することができる。また、特公昭46-7781号、特開昭60-222842号、特開昭60-122935号等に記載されているような含窒素化合物をハロゲン化銀粒子形成段階に添加することができる。ハロゲン化銀溶剤の具体例の詳細は、特開昭62-215272号の12頁~18頁に記載されている。

【0101】粒子形成中及び/又は粒子形成後に、チオスルホン酸塩、米国特許第5,219,721号及び同第5,364,754号記載のジカルコゲン化合物、リガ酸、システイン、元素状硫黄、コバルトアンモニア錯体のような無機金属錯体を添加してもよい。

【0102】ハロゲン化銀の粒子形成又は物理熟成の過

程において、金属塩（錯塩を含む）を共存させてもよい。金属塩の例としては、カドミウム、亜鉛、タリウム、白金、ガリウム、銅、ニッケル、マンガ、インジウム、錫、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ビスマス等の貴金属、金属の塩又は錯塩を挙げることができる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 10^{-9} ～ 10^{-3} モル程度である。これらの金属は、アンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩又は6配位錯体、4配位錯塩等の水溶性の塩で使用するのが好ましい。錯イオン及び配位化合物としては、臭素イオン、塩素イオン、シアニイオン、ニトロシルイオン、チオシアニイオン、チオニトロシルイオン、水、アンモニア、オキソ、カルボニル等及びそれらの組み合わせが好ましく用いられる。添加量は、使用する目的にもよるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 10^{-9} ～ 10^{-3} モルの範囲程度である。また、これらの金属塩等をハロゲン化銀粒子に均一に組み込んでよいし、粒子の表面又は内部等に局在させてもよく、例えば、臭化銀局在相や高塩化銀粒子基盤に組み込んでよい。これらの化合物の添加方法は、粒子形成時のハロゲン化物水溶液若しくは水溶性銀塩溶液に該金属塩溶液を混合して、粒子形成中に連続して添加したり、該金属イオンがドーブされたハロゲン化銀乳剤微粒子を添加したり、又は、該金属塩溶液を粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後に直接添加したりすることで行える。粒子形成中には、該金属塩溶液を連続して添加してもよい。

【0103】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S, Se, Te以外にもシアニ塩、チオシアニ塩、セレンシアニ塩、炭酸塩、燐酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0104】本発明に使用する感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去する所謂脱塩を行うことが好ましい。脱塩方法としては、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いてもよく、また、多価アニオンより成る無機塩類（例えば、硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、又はゼラチン誘導体（例えば、脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチン等）を利用した沈降法を用いてもよい。通常は、沈降法が好ましく用いられる。

【0105】感光性ハロゲン化銀乳剤には通常は化学増感された感光性ハロゲン化銀乳剤を使用する。本発明において、感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法等のカルコゲン増感法、金、白金、パラジウム等を用いる貴金属増感法及び還元増感法等を単独で

又は組合わせて用いることができる（例えば、特開平3-110555号、特願平4-75798号等）。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる（特開昭62-253159号）。また、後述するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45833号、特開昭62-40446号に記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは5.3～10.5であることが好ましく、5.5～8.5であることがより好ましく、pAgは6.0～10.5であることが好ましく、6.8～9.0であることがより好ましい。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mg乃至10g/m²の範囲であり、100mg乃至8g/m²の範囲であることが好ましい。

【0106】本発明に使用される感光性ハロゲン化銀乳剤は、ホスト平板粒子表面上に少なくとも1種の銀塩エビタキシーが形成されたエビタキシャルハロゲン化銀粒子であるが、それについての技術がEP0699,944A、EP0701,165A、EP0699,949A、US5,503,970等に記載されている。しかしながら、これらには、常用の液現像における高感度化についての記載はあるが、カブリの低減については記述されておらず、また熱現像方式における感度、カブリについての記載もない。本発明者らは、熱現像を行う本発明の塩基発生方式の感光材料において、鋭意研究した結果、上記エビタキシャルハロゲン化銀粒子を用いることにより、感度が高く、カブリが低く、且つ現像温度の変動に対するカブリの変動の少ない感光材料が得られることを発見したわけであるが、このことはまさに予想できない驚くべき結果であった。

【0107】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性等の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が含まれる。具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号等に記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、それ自身分光増感作用をもたない色素又は可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を感光性ハロゲン化銀乳剤中に含んでもよい（例えば、米国特許第3,615,641号、特開昭63-23145号等に記載のもの）。これらの増感色素を感光性ハロ

ゲン化銀乳剤中に添加する時期は化学熟成時又はその前後でもよいし、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。また、これらの増感色素や強色増感剤は、メタノール等の有機溶媒の溶液、ゼラチン等の分散物又は界面活性剤の1液と共に添加すればよい。添加量は、一般に、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-8} 乃至 10^{-2} ＊

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤	23～24頁
強色増感剤	
4. 増白剤	24頁
5. カブリ防止剤	24～25頁
安定剤	
6. 光吸収剤、	25～26頁
フィルター	
染料、紫外	
線吸収剤	
7. 色素画像安定剤	25頁
8. 硬膜剤	26頁
9. バインダー	26頁
10. 可塑剤、潤滑剤	27頁
11. 塗布助剤、	26～27頁
表面活性剤	
12. スタチック防止剤	27頁
13. マット剤	

【0109】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4, 500, 626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また、米国特許第4, 775, 613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.01～10モル、好ましくは0.01～1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は、銀換算で0.05～10g/m²、好ましくは0.1～4g/m²が適当である。

【0110】本発明では、感光性層に現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物（以下、カブラー）を含有する。本発明においてオリジナルの光景をカラー画像として再現するのに用いるハロゲン化銀カラー写真感光材料では、基本的に減色法の色再現を用いることができる。即ち、青、緑そして赤の領域に感光性を有する少なくとも3種の感光性層を設置し、各感光性層には自身の感光波長領域とは補色の関係であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成し

＊モル程度である。

【0108】本発明に関する感光性ハロゲン化銀乳剤には、前記種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは前記のRDNo. 17, 643, 同No. 18, 716及び同No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめた。

RD18716	RD307105
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
648頁右欄	866～868頁
～649頁右欄	
648頁右欄	868頁
649頁右欄	868～870頁
649頁右欄	873頁
～650頁左欄	
650頁左欄	872頁
651頁左欄	874～875頁
651頁左欄	873～874頁
650頁右欄	876頁
650頁右欄	875～876頁
650頁右欄	876～877頁
	878～879頁

うるカラーカブラーが含有されることによりオリジナルの光景のカラー情報を記録することができる。このようにして得られたカラー画像を通してカラーネガフィルムの感光波長及び発色色相の関係と同様の感光波長及び発色色相の関係を有するカラー印画紙を露光することによってオリジナルの光景を再現することができる。また、オリジナルの光景の撮影によって得られたカラー画像の情報をスキャナー等によって読み取り、この情報を基に観賞用の画像を再現することもできる。

【0111】本発明の感光材料には、3種以上の波長領域に感光度を有する感光性層を設けことも可能である。また、感光波長領域と発色色相との間に上記のような補色以外の関係を持たせることも可能である。このような場合には、上述のように画像情報を取り込んだ後、色相変換等の画像処理を施すことでオリジナルの色情報を再現することができる。

【0112】本発明においては、同一の波長領域に感光性を有し且つ平均粒子投影面積の異なる少なくとも二種類の感光性ハロゲン化銀乳剤を併用するのが好ましい。本発明にいう同一の波長領域に感光性を有するというのは、実効的に同一の波長領域に感光度を有することをいう。従って、分光感度分布が微妙に異なる乳剤であっても主たる感光領域が重なっている場合には同一の波長領

域に感光性を有する乳剤と見なす。本発明においてこれらの同一の波長領域に感光性を有し、且つ平均粒子投影面積の異なる複数の感光性ハロゲン化銀乳剤を併用するには、感光性ハロゲン化銀乳剤毎に別個の感光層を設けてもよいし、一つの感光層に上記複数の感光性ハロゲン化銀乳剤の混合物を含有させてもよい。これらの感光性ハロゲン化銀乳剤を別個の感光層中に含有させた場合、各感光性ハロゲン化銀乳剤と組み合わせるカラーカプラーには同一の色相を有するものを用いるのが好ましいが、それぞれ異なる色相に発色するカプラーを使用して感光層毎に発色色相を異ならせたり、それぞれの感光層に発色色相の吸収プロファイルの異なるカプラーを用いることもできる。

【0113】感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては、前記のRD及び特開昭64-13546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えば、ゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質、セルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、即ち、 $-COOM$ 若しくは $-SO_3M$ (M は水素原子又はアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体又はこのビニルモノマー同士若しくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えば、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミタゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好ましい。また、ゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウム等の含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すればよく、これらを組み合わせて用いることも好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は $1m^2$ 当たり20g以下が好ましく、特に10g以下にするのが適当である。

【0114】本発明には、4当量カプラー及び2当量カプラーのいずれも使用できる。また、耐拡散性基がポリマー鎖を形成してもよい。カプラーの具体例は、T. H. James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291～334頁、及び354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号、特願平6-

270700号、同6-307049号、同6-312380号等に詳しく記載されている。

【0115】また、EP502,424A号の式(I)、(II)で表わされるカプラー、EP513,496A号の式(1)、(2)で表わされるカプラー、特願平4-134523号の請求項1の一般式(I)で表わされるカプラー、US5,066,576号のカラム1の45、55行の一般式Dで表わされるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式Dで表わされるカプラー、EP498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー、EP447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー、US4,476,219のカラム7の36、58行の式(I)～(IV)で表わされるカプラーのようなイエロカプラー；特開平3-39737号、同6-43611号、同5-204106号、特開平4-3626号に記載のカプラーのようなマゼンタカプラー；特開平4-204843号、特開平4-43345号、特願平4-23633号に記載のカプラーのようなシアンカプラー；特開平2-44345号に記載のカプラーのようなポリマーカプラーを用いることが好ましい。

【0116】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US4,366,237号、GB2,125,570号、EP96,570号、DE3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0117】また、本発明の感光材料は、発色色素の不要な吸収を補正するため、EP456,257A1号に記載のイエローカラーシアンカプラー、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラー、US4,833,069号に記載のマゼンタカラーシアンカプラー、US4,837,136号の(2)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36-45頁の例示化合物)のような機能性カプラーを含有してもよい。本発明には現像主薬の酸化体との反応により、写真的に有用な化合物を放出するカプラー又は他の化合物を用いるのが好ましい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残査を放出する化合物(カプラーを含む)としては、EP378,236A1号の11頁に記載の式(I)～(I V)で表わされる化合物、EP436,938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、特開平5-307248号の式(1)で表わされる化合物、EP440,195A2の5、6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物、特開平6-59411号の請求項1の式(I)で表わされる化合物-リガンド放出化合物、US4,555,478号のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物のような現像抑制剤放出化合物が挙げられる。本発明において、カプラーの使用量は感光性ハロゲン化銀1モル当たり $1/1000 \sim 1$ モルであることが好ましく、 $1/500 \sim 1/5$ モル

であることがより好ましい。

【0118】本発明の感光材料では、銀現像によって生成した現像主薬の酸化体が前述のカブラーとカップリングして色素を生成する。この場合、米国特許第3,531,256号の、p-フェニレンジアミン類現像主薬とフェノール又は活性メチレンカブラー、同第3,761,270号の、p-アミノフェノール系現像主薬と活性メチレンカブラーの組合せを使用することができる。米国特許第4,021,240号、特開昭60-128438号等に記載されているようなスルホンアミドフェノールと4当量カブラーとの組合せは、感光材料に内蔵する場合、生保存に優れており、好ましい組合せである。現像主薬を内蔵する場合は、現像主薬のブレカーサーを用いてもよい。そのようなブレカーサーとして、例えば、US3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、US3,342,599号、RDNo.14,850及び同No.15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924記載のアルドール化合物、US3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることが

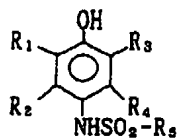
【0119】また、特願平7-180568号に記載のスルホンアミドフェノール系主薬、特願平7-49287号、同7-63572号に記載のヒドラジン系主薬とカブラーの組合せも、本発明の感光材料に使用するのに好ましい。

【0120】本発明においては、現像主薬として一般式I、II、III及びIVのいずれかで表される化合物を用いることが好ましい。

【0121】

【化10】

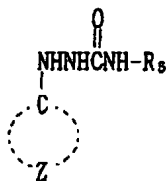
一般式I



【0122】

【化11】

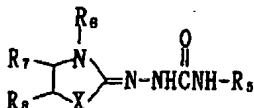
一般式II



【0123】

【化12】

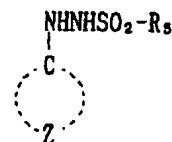
一般式III



【0124】

【化13】

一般式IV



【0125】式中、R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシルオキシ基を表し、R₅はアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。Zは(複素)芳香環を形成する原子群を表し、Zがベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数

(σ)の合計値は1以上である。R₆はアルキル基を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はアルキル置換若しくはアリール置換の3級窒素原子を表す。

R₇、R₈は水素原子又は置換基を表し、R₇、R₈が互いに結合して2重結合又は環を形成してもよい。さらに、一般式I～IVの各々には分子に油溶性を付与するため、炭素数8以上のバラスト基を少なくとも1つ含む。

【0126】以下にこれらの現像主薬について詳細に説明する。一般式Iで表される化合物はスルホンアミドフェノールと総称される化合物であり、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、分子に油溶性を付与するため、該化合物は置換基R₁～R₄の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

【0127】式中、R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子(例えば、クロル基、ブロム基)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基)、アルキルカルボンアミド基(例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチロイルアミノ基)、アリールカルボンアミド基(例えば、ベンゾイルアミノ基)、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基)、アリールスルホンアミド基(例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基

(例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基)、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ビペリジルカルバモイル基、モルホリルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えば、フェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基、モルホリルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えば、フェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、アリールカルボニル基(例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)、又はアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)を表す。 $R_1 \sim R_4$ の中で、 R_2 及び R_3 は好ましくは水素原子である。また、 $R_1 \sim R_4$ のハメット定数 σ の値の合計は、0以上となることが好ましい。 R_1 はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、4-メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基、クロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ニトロクロロフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ドデシルオキシフェニル基、3, 5-ジ- (メトキシカルボニル)基)、又は複素環基(例えば、ビリジル基)を表す。

【0128】一般式IIで表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、分子に油溶性を付与するため、該化合物は R_1 、又は環の置換基に炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

【0129】一般式II中、Zは芳香環を形成する原子群を表す。Zによって形成される芳香環は、本化合物に銀現像活性を付与するため、十分に電子吸引的であることが必要である。このため、含窒素芳香環、又はベンゼン環に電子吸引性基を導入したような芳香環が好ましく使

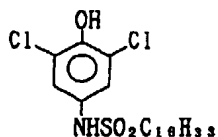
用される。このような芳香環としては、ビリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環等が好ましい。ベンゼン環の場合、その置換基としては、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、ハロゲン原子(例えば、クロル基、ブロム基)、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ビペリジンカルバモイル基、モルホリノカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えば、フェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基、モルホリルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えば、フェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、又はアリールカルボニル基(例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)等が挙げられるが、上記置換基のハメット定数 σ 値の合計は、1以上となることが好ましい。

【0130】一般式IIIで表される化合物はカルバモイルヒドラゾンと総称される化合物である。一般式IVで表される化合物はスルホニルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、分子に油溶性を付与するため、該化合物は $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有することが好ましい。

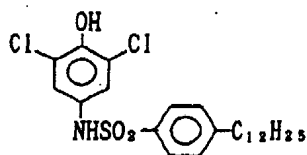
【0131】一般式III中、 R_1 はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基)を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はアルキル置換若しくはアリール置換の3級窒素原子を表すが、アルキル置換の3級窒素原子が好ましい。 R_2 、 R_3 は水素原子、又は置換基(上記Zのベンゼン環の置換基として挙げたものをその例として挙げることができる)を表し、 R_2 、 R_3 が互いに結合して2重結合又は環を形成してもよい。なお、一般式I~IVの化合物の中でも、特に生保存性の観点から本発明では一般式I、IIの化合物が好ましい。

【0132】上記において $R_1 \sim R_6$ の各基は可能な置換基を有しているものを含み、置換基としては上記Zのベンゼン環の置換基として列挙したものが挙げられる。
以下に、一般式I~IVで表される化合物の具体例を示す*

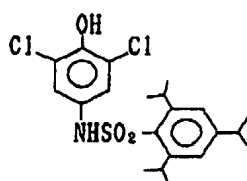
D-1



D-3

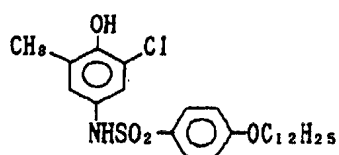


D-5

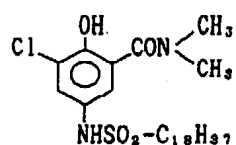


【0134】

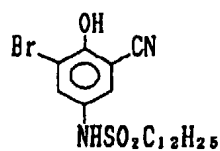
D-7



D-9



D-11



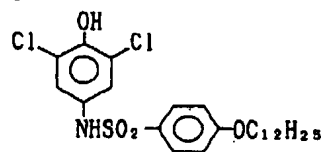
【0135】

*が、本発明の化合物はもちろんこれによって限定されるものではない。

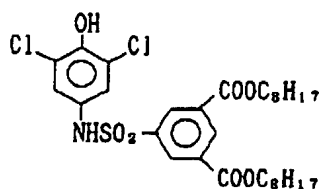
【0133】

【化14】

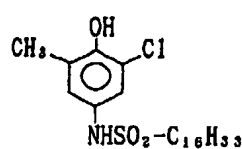
D-2



D-4

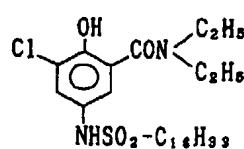


D-6

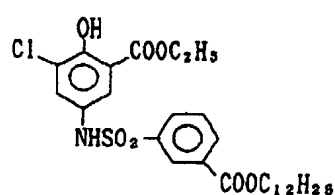


※ ※ 【化15】

D-8



D-10

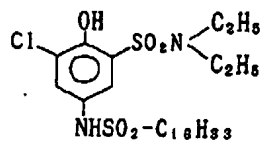


【化16】

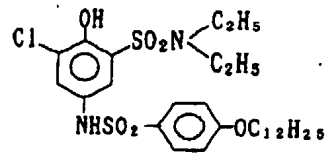
37

38

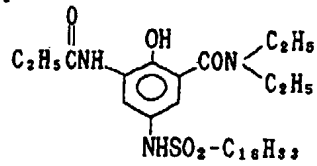
D-12



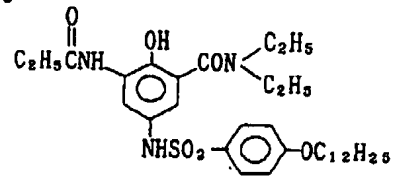
D-13



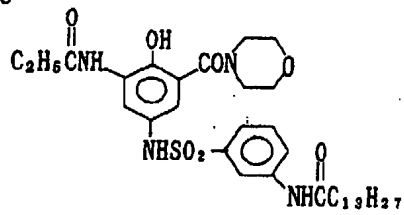
D-14



D-15

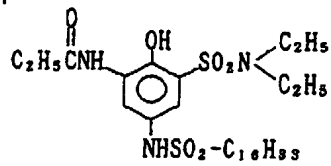


D-16



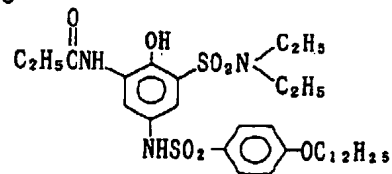
[0136]

D-17

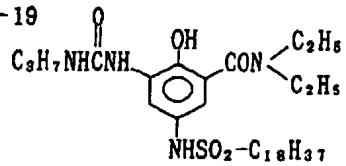


* * [化17]

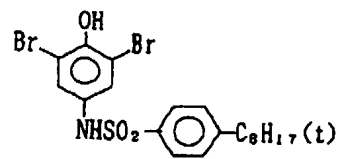
D-18



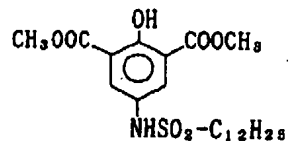
D-19



D-20

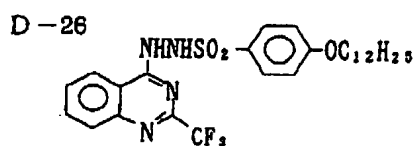
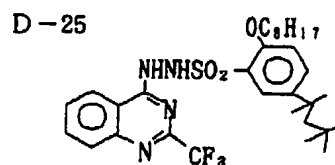
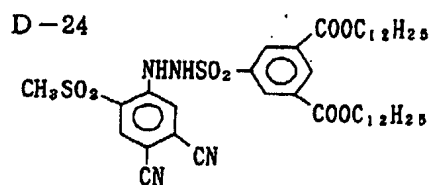
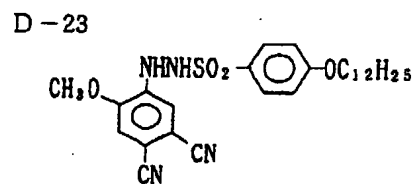
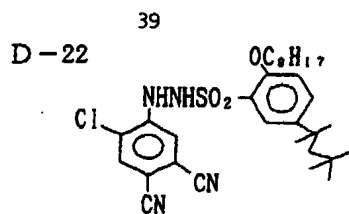


D-21

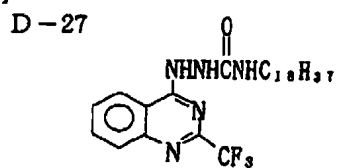


[0137]

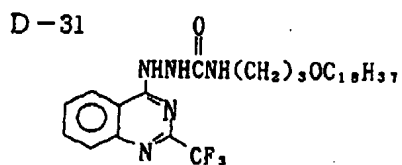
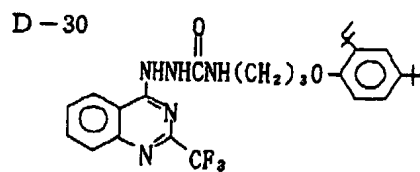
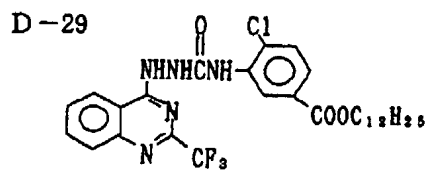
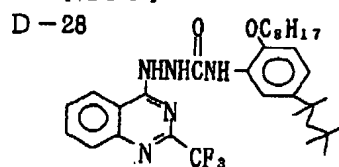
40 [化18]



[0138]

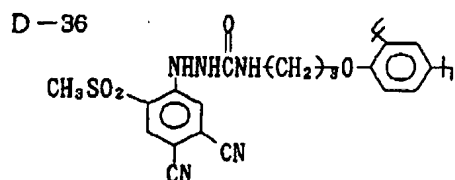
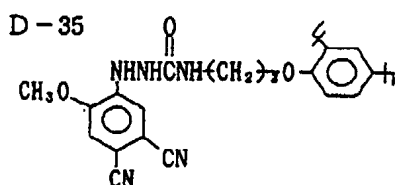
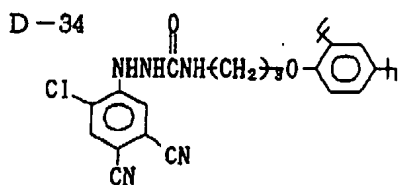
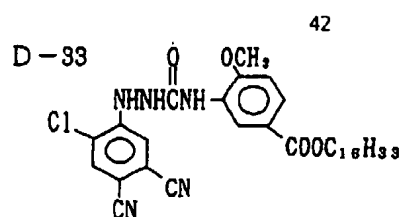
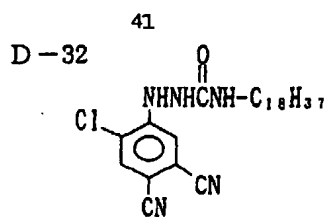


* * [化19]



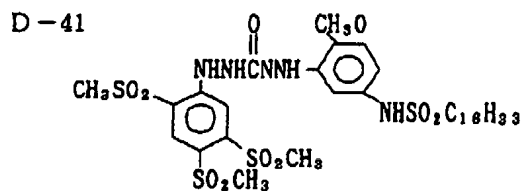
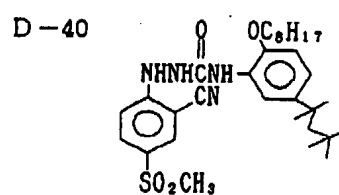
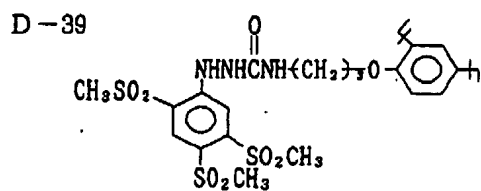
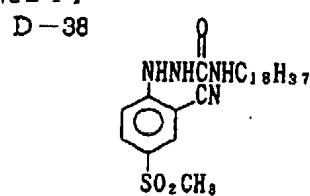
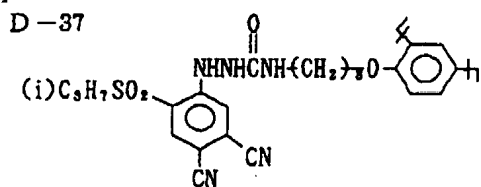
[0139]

[化20]



[0140]

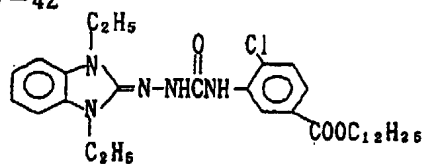
20 [化21]



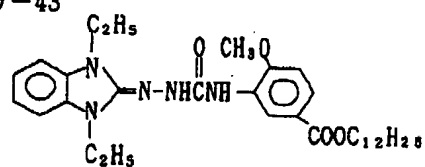
[0141]

40 [化22]

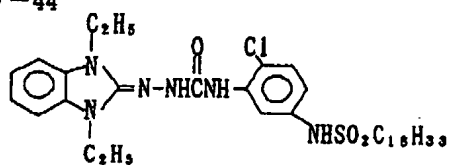
D-42



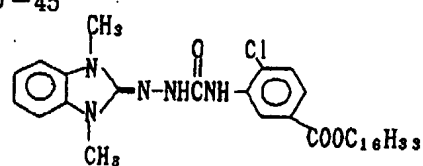
D-43



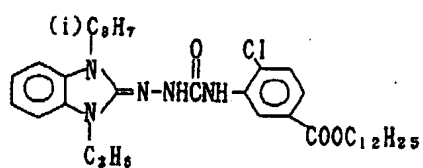
D-44



D-45

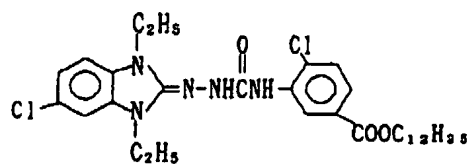


D-46



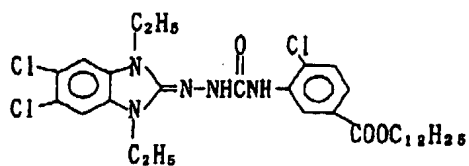
[0142]

[化23]

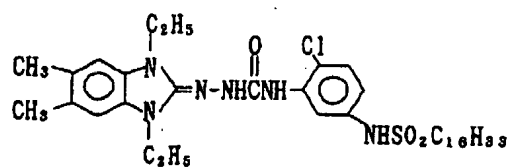
45
D-47

46

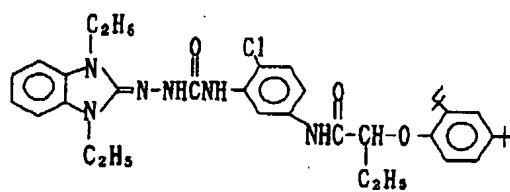
D-48



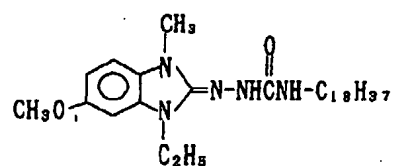
D-49

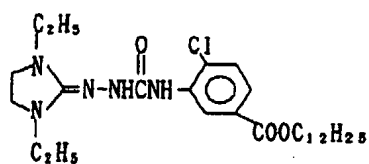


D-50

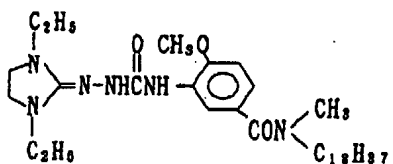


D-51

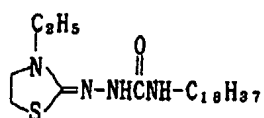


47
D-52

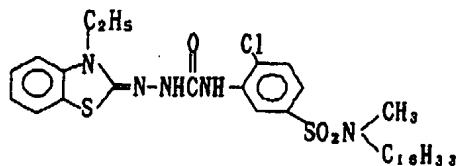
D-53



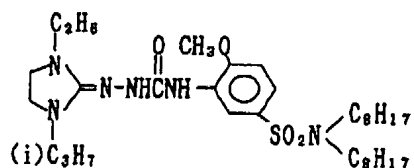
D-54



D-55



D-56

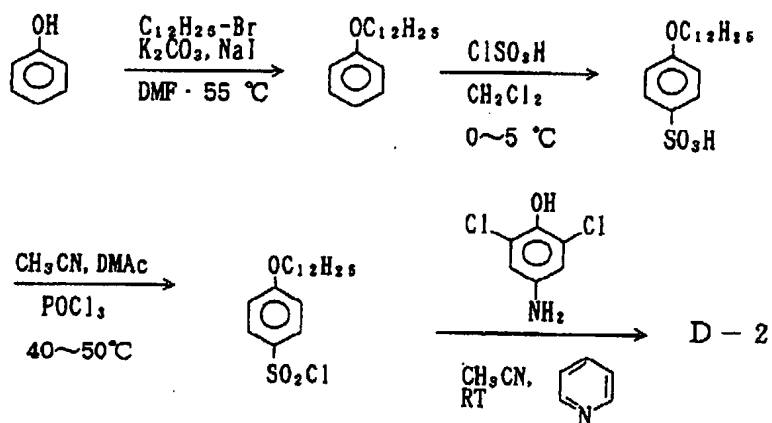


【0144】上記の化合物は、一般的に公知の方法で合成することが可能である。以下に簡単な合成ルートを列挙する。

【0145】

【化25】

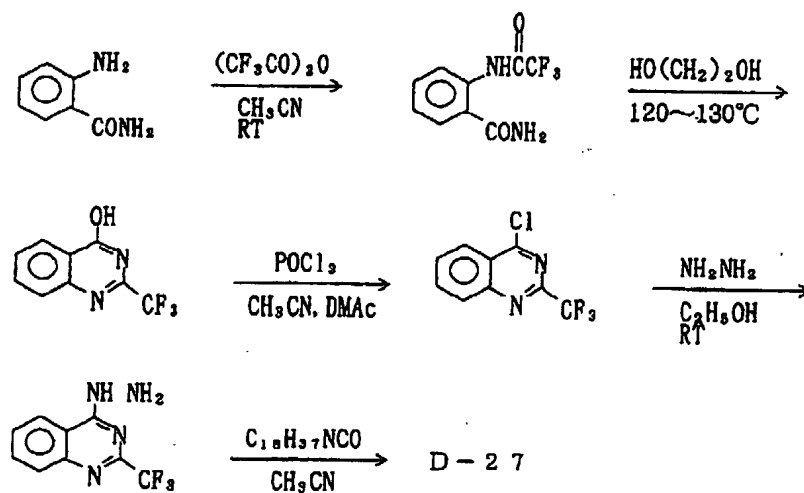
現像主薬D-2の合成



【0146】

* * 【化26】

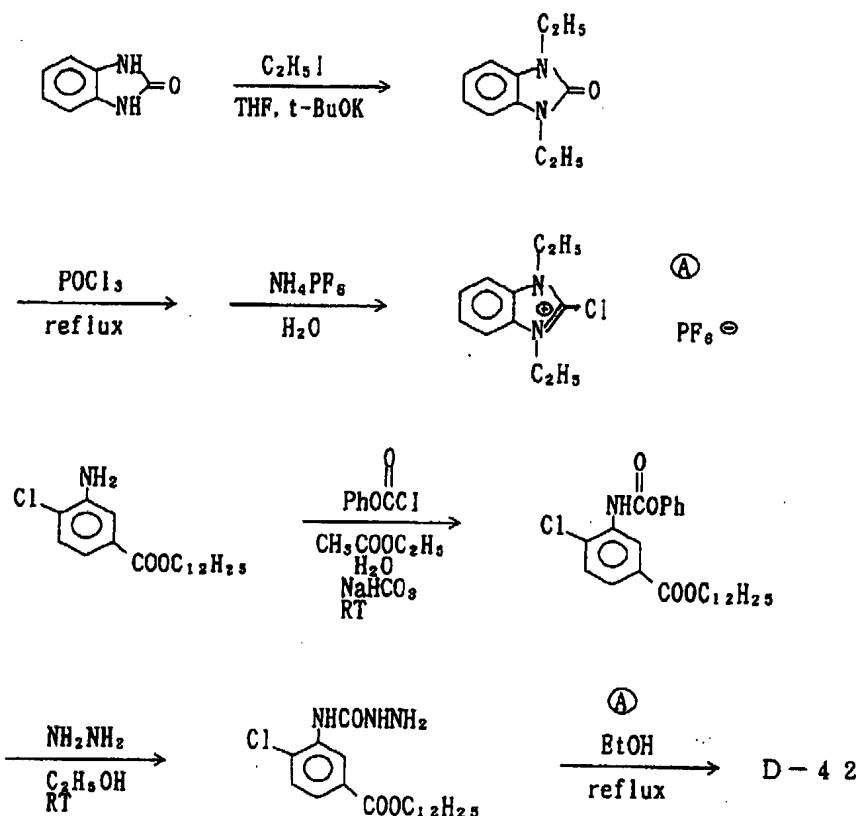
現像主薬D-27の合成



【0147】

【化27】

現像主薬D-42の合成



【0148】耐拡散性の現像主薬を使用する場合には、耐拡散性現像主薬と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤及び／又は電子伝達剤プレカーサーを用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5,139,919号、欧州特許公開第418,743号記載のものが用いられる。また、特開平2-230143号、同2-235044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤又はそのプレカーサーは、前記した現像主薬又はそのプレカーサーの中から選ぶことができる。電子伝達剤又はそのプレカーサーはその移動性が耐拡散性の現像主薬（電子供与体）より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール類である。また、特開平3-160443号記載のような電子供与体プレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善等種々の目的で、種々の還元剤を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第524,649号、同357,040号、特開平4-249245号、同2-46450号、特開昭63-186240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また、特公平3-63733号、特開平1-150

135号、同2-46450号、同2-64634号、同3-43735号、欧州特許公開第451,833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。

【0149】それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用により還元性を発現する現像主薬プレカーサーも用いることができる。その他、下記の様な還元剤を感光材料に内蔵してもよい。本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4,500,626号の第49～50欄、同第4,839,272号、同第4,330,617号、同4,590,152号、同第5,017,454号、同第5,139,919号、特開昭60-140335号の第(17)～(18)頁、同57-40245号、同56-138736号、同59-178458号、同59-53831号、同59-182449号、同59-182450号、同60-119555号、同60-128436号、同60-128439号、同60-198540号、同60-181742号、同61-259253号、同62-244044号、同62-131253号、同62-131256号、同64-13546号の第(40)～(57)頁、特開平1-120553号、欧州特許第220,746A2号の

第78～96頁等に記載の還元剤や還元剤プレカーサーがある。また、米国特許第3,039,869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。現像主薬又は還元剤は、感光材料に内蔵してもよいし、後述する処理材料に内蔵してもよいし、熱現像時に供給される水中に含有させてもよいが、感光材料に内蔵することが好ましい。本発明に於いては現像主薬及び還元剤の総添加量は銀1モルに対して0.1～20モル、特に好ましくは0.1～10モルである。

【0150】本発明では、4当量カブラーと2当量カブラーを現像主薬の種類によって使い分けることができる。まず、一般式Iの現像主薬に対しては4当量カブラーを使用する。一般式Iの現像主薬では、カップリング部位がスルホニル基によって置換されており、カップリング時に、このスルホニル基がスルフィン酸として離脱するため、カブラー側の離脱基はカチオンとして離脱しなければならない。このため、一般式Iの現像主薬は、カップリング時にプロトンを出脱基として放出可能な4当量カブラーとは反応するが、離脱基がアニオンである2当量カブラーとは反応しない。逆に、一般式II、IIIの現像主薬に対しては2当量カブラーを使用する。一般式II、IIIの現像主薬では、カップリング部位がカルバモイル基によって置換されており、カップリング時に窒素原子上の水素原子がプロトンとして離脱するため、カブラー側の離脱基はアニオンとして離脱しなければならない。このため、一般式II、IIIの現像主薬は、カップリング時にアニオンを出脱基として放出可能な2当量カブラーとは反応するが、離脱基がプロトンである4当量カブラーとは反応しない。この組合せを用いることによって、現像主薬の酸化体の層間移動に由来する色にりを防止することができる。カブラーの具体例は、4当量、2当量の両者ともセオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(4th Ed. T. H. James編集, macmillan, 1977)291頁～334頁、及び354頁～361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-149047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号及び前掲した文献・特許に詳しく記載されている。

【0151】カブラー、現像主薬、耐拡散性還元剤等の疎水性添加剤を、米国特許第2,322,027号記載の方法等の公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4,555,470号、同第4,536,466号、同第4,536,467号、同第4,587,206号、同第4,555,476号、同第4,599,296号、特公平3-62256号等に記載のような高沸点有機溶媒を、必

要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と共に、用いることができる。また、これら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒等を2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、さらには0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法や、特開昭62-30242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子として分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1,932,299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0152】本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

【0153】感光材料では、上記のハロゲン化銀乳剤層の間及び最上層、最下層に、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層等の各種の非感光性層を設けてもよく、支持体の反対側にはバック層等の種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167838号、特開昭61-20943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120553号、同5-34884号、同2-64634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同第5,139,919号、特開平2-235044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249245号記載のような還元剤を有する保護層又はこれらを組み合わせた層等を設けることができる。

【0154】黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いることのできる染料としては、現像時に消色、又は溶出し、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色又は除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感光材料から溶出又は処理材料中に転写してもよいし、現像時に反応

して無色の化合物に変わってもよい。

【0155】本発明の感光材料中に使用できる染料としては、公知の染料を用いることができる。例えば、現像液のアルカリに溶解する染料や、現像液中の成分、亜硫酸イオンや主薬、アルカリと反応して消色するタイプの染料も用いることができる。具体的には、欧州特許出願EP549, 489A号記載の染料や、特開平7-152129号のExF2~6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。この染料は、感光材料を処理液で現像する場合にも用いることができるが、感光材料を後述する処理シートを用いて熱現像する場合に特に好ましい。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくこともできる。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものを用いることができ、媒染剤の例としては、US4, 50, 626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物及び還元剤を用い、現像時にアルカリで可動性色素を放出させ、処理液に溶出させ、又は処理シートに転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4, 559, 290号、同第4, 783, 369号、欧州特許第220, 746A2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特願平6-259805号の段落番号0080-0081に記載されている。

【0156】消色するロイコ染料等を用いることもでき、具体的には特開平1-150132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱又はアルカリ剤と反応して消色するため、本発明において感光材料を熱現像する場合には、このロイコ色素と顕色剤の組み合わせが好ましい。ロイコ色素には公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁（化成品工業協会）、「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）、R. Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem」56、199頁（1971）、「染料と薬品」19、230頁（化成品工業協会、1974）、「色材」62、288頁（1989）、「染料工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒドレジンその他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノール-サリチル酸-ホルムアルデヒドレジン金属塩、ロタン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有利であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顕色剤のうち、油溶性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3, 864, 146号、同第4, 046, 941号各

明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0157】本発明の感光材料は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては、米国特許第4, 678, 739号第41欄、同第4, 791, 042号、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号、特開平4-218044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド等）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレン-ビス（ビニルスルホンルアセタミド）エタン等）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素等）、ほう酸、メタほう酸又は高分子硬膜剤（特開昭62-234157号等に記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤の使用量は、親水性バインダー1g当たり0.001~1gであり、0.005~0.5gが好ましい。

【0158】感光材料には、種々のカブリ防止剤又は写真安定剤及びそれらのブレイカーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5, 089, 378号、同第4, 500, 627号、同第4, 614, 702号、特開昭64-13564号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁及び(81)~(97)頁、米国特許第4, 775, 610号、同第4, 626, 500号、同第4, 983, 494号、特開昭62-174747号、同62-239148号、特開平1-150135号、同2-110557号、同2-178650号、RD17, 643号（1978年）(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物の使用量は、銀1モル当たり 5×10^{-6} ~ 1×10^{-3} モルが好ましく、さらに 1×10^{-3} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく用いられる。

【0159】本発明の感光材料は、露光後、この感光材料の感光層面及び／又は処理材料の処理層面に水を供給した後にそれらの面を貼り合せ、加熱することにより現像される。本発明は、上記のような熱現像において高感度で良好な高温現像カブリ防止を達成する目的でなされたものであり、液現像を行うことによる環境への負荷を軽減することを目指すものであるが、本発明の感光材料をアルカリ処理液を用いたアクチベータ法又は現像主薬／塩基を含む処理液で現像することで画像を形成することも可能である。

【0160】感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎（1970年、コロナ社発行）の553頁~555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Nabletts Handbook of Photography and Reprography 7th Ed. (Vna Nostrand and Reinhold Company)の32~33

頁、米国特許第3,152,904号、同第3,301,678号、同第3,392,020号、同第3,457,075号、英国特許第1,131,108号、同第1,167,777号及びリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9~15頁(RD-17029)に記載されている。

【0161】アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法である。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分(例えば、アルカリ、補助現像主薬等)を含んでいてもよい。アクチベーター処理については、欧州特許第545,491A1号、同第565,165A1号等の公知文献に例示されている。

【0162】現像主薬/塩基を含む処理液で現像する方法は、RD.No.17643の28~29頁、同No.18716の651左欄~右欄、及び同No.307105の880~881頁に記載されている。次に、本発明において、熱現像処理の場合に用いられる処理素

材及び処理方法について詳細に説明する。

【0163】本発明の感光材料には、熱現像を促進する目的で熱溶剤を添加してもよい。その例としては、米国特許第3,347,675号及び同第3,667,959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的には、アミド誘導体(ベンズアミド等)、尿素誘導体(メチル尿素、エチレン尿素等)、スルホンアミド誘導体(特公平1-40974号及び特公平4-13701号に記載されている化合物等)、ポリオール化合物、ソルビトール類、及びポリエチレングリ

コール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでもよい。熱溶剤の添加量は、添加する層のバインダーの10重量%~500重量%であり、20重量%~300重量%が好ましい。

【0164】熱現像工程の加熱温度は、約50℃から250℃であるが、特に60℃から150℃が有用である。

【0165】熱現像工程において必要とされる塩基を供給するために、塩基又は塩基プレカーサーを含有する処理層を有する処理材料が用いられる。処理材料にはこの他に加熱現像時に空気を遮断したり、感光材料からの素

材の揮散を防止したり、塩基以外の処理用の素材を感光材料に供給したり、現像後に不要になる感光材料中の素材(YF染料、AH染料等)又は現像時に生成する不要成分を除去したりする機能を持たせてもよい。処理材料の支持体とバインダーには、感光材料と同様のものを用いることができる。処理材料には、前述の染料の除去その他の目的で、媒染剤を添加してもよい。媒染剤は写真

分野で公知のものを用いることができ、US4,500,626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、US4,463,079号記載の色素受容性の高分子化合物を用いてもよい。また前記した熱溶剤を含有させてもよい。

【0166】処理材料を用いて熱現像するに際し、現像促進又は処理用素材の転写促進、不要物の拡散促進の目的で少量の水を用いる。具体的には、米国特許第4,704,245号、同第4,470,445号、特開昭61-238056号等に記載されている。水には無機のアルカリ金属塩や有機の塩基、低沸点溶媒、界面活性剤、かぶり防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防霉剤、防菌剤が含まれてもよい。水としては、一般に用いられる水であれば特に制限はない。具体的には、イオン交換水、蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。また、本発明の感光材料及び処理材料を用いる熱現像装置においては、水を使い切りで使用してもよいし、循環し繰り返し使用してもよい。後者の場合、材料から溶出した成分を含む水を使用することになる。また、特開昭63-144354号、同63-144355号、同62-38460号、特開平3-210555号等に記載の装置や水を用いてもよい。水を、感光材料、処理材料又はその両者に付与する方法を用いることができる。その使用量は、感光材料及び処理材料の(バック層を除く)全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の1/10~1倍に相当する量であることが好ましい。この水を付与する方法としては、例えば、特開昭62-253159号(5)頁、特開昭63-85544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、溶媒をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料、処理材料又はその両者に内蔵させて用いることもできる。付与する水の温度は、前記特開昭63-85544号等に記載のように30℃~60℃であればよい。

【0167】加熱現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロック、プレート、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外及び遠赤外ランプヒーター等に接触させたり、高温の雰囲気中を通過させる方法等がある。感光材料と処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせる方法には、特開昭62-253159号、特開昭61-147244号(27)頁記載の方法が適用できる。加熱温度としては70℃~100℃が好ましい。

【0168】本発明の感光材料の処理には、種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75247号、同59-177547号、同59-181353号、同60-18951号、実開昭62-25944号、特願平4-277517号、同4-2430

72号、同4-244693号、同6-164421号、同6-164422号等に記載されている装置等が好ましく用いられる。また、市販の装置としては富士写真フイルム(株)製ビクトロスタット100、同ビクトロスタット200、同ビクトロスタット300、同ビクトロスタット330、同ビクトロスタット50、同ビクトログラフィー3000、同ビクトログラフィー2000等が使用できる。

【0169】本発明の感光材料及び/又は処理材料は加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。この発熱の発熱要素には、特開昭61-145544号等に記載のものを利用できる。

【0170】本発明においては、現像によって生じた現像銀或未現像のハロゲン化銀を除去することなく画像情報を取り込むこともできるが、除去後に画像を取り込むこともできる。後者の場合には、現像と同時に又は現像後にこれらを除去する手段を適用することができる。現像と同時に感光材料中の現像銀を除去したり、ハロゲン化銀を錯化乃至可溶化させるために、処理材料に漂白剤として作用する銀の酸化剤、再ハロゲン化剤又は定着剤として作用するハロゲン化銀溶剤を含有させておき、熱現像時にこれらの反応を生じさせることができる。また、画像形成の現像終了後に銀の酸化剤、再ハロゲン化剤又はハロゲン化銀溶剤を含有させた第二の材料を感光材料と貼り合わせて現像銀の除去又はハロゲン化銀の錯化乃至可溶化を生じさせることもできる。本発明においては、撮影とそれに続く画像形成現像の後で画像情報を読み取る障害とならない程度にこれらの処理を施すことが好ましい。特に未現像のハロゲン化銀はゼラチン膜中では高いヘイズを生じ、画像のバックグラウンドの濃度を上昇させるため、上記のような錯化剤を用いてヘイズを減少させたり、可溶化させて膜中から全量又はその一部を除去することが好ましい。また、ハロゲン化銀自身のヘイズを減少させる目的で平均アスペクト比の高い平板粒子を用いたり、塩化銀含有率の高い平板粒子を用いたりすることも好ましい。

【0171】本発明の処理材料において使用できる漂白剤としては、常用されている銀漂白剤を任意に使用できる。このような漂白剤は米国特許第1,315,464号及び同第1,946,640号、及びPhotographic Chemistry, Vol. 2, Chapter 30, Foundation Pre*

一般式(I) $N(R^1)(R^2)-C(=S)-X-R^3$

一般式(I)中、Xは、硫黄原子又は酸素原子を表す。 R^1 及び R^2 は同じであっても異なってもよく、各々、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環残基又はアミノ基を表す。 R^3 は脂肪族又はアリール基を表す。 R^1 と R^2 又は R^1 と R^3 は互いに結合して5員又は6員のヘテロ環を形成してもよい。上記のハロゲン化銀溶剤を併用して

*ss, London, Englandに記載されている。これらの漂白剤は写真銀像を効果的に酸化しそして可溶化する。有用な銀漂白剤の例には、アルカリ金属重クロム酸塩、アルカリ金属フェリシアン化物がある。好ましい漂白剤は水に可溶な物であり、そしてニンヒドリン、インダンジオン、ヘキサケトシクロヘキサン、2,4-ジニトロ安息香酸、ベンゾキノン、ベンゼンスルホン酸、2,5-ジニトロ安息香酸を包含する。また、金属有機錯体、例えば、シクロヘキシルジアルキルアミノ4酢酸の第2鉄塩及びエチレンジアミン4酢酸の第2鉄塩、クエン酸の第2鉄塩がある。定着剤としては、前記の感光材料を現像する処理材料(第一の処理材料)に含ませることのできるハロゲン化銀溶剤とすることができる。第二の処理材料に用いるバインダー、支持体、その他の添加剤に関しても、第一の処理材料と同じ物を用いることができる。漂白剤の塗布量は、張り合わせられる感光材料の含有銀量に応じて変えられるべきであるが、感光材料の単位面積当たりの塗布銀量の0.01モル〜10モル/感光材料の塗布銀モルの範囲で使用される。好ましくは0.1から3モル/感光材料の塗布銀モルであり、さらに好ましくは0.1〜2モル/感光材料の塗布銀モルである。

【0172】ハロゲン化銀溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムのようなチオ硫酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムの如き亜硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウムのようなチオシアン酸塩、特公昭47-11386号記載の1,8-ジ-3,6-ジチアオクタン、2,2'-チオジエタノール、6,9-ジオキサ-3,12-ジチアテトラデカン-1,14-ジオールのようなチオエーテル化合物、特願平6-325350号記載のウラシル、ヒダントインの如き5乃至6員環のイミド環を有する化合物、特開昭53-144319号記載の下記一般式(I)の化合物を用いることができる。アナリティカ・ケミカ・アクタ(Aanalytica Chemica Acta)248巻604〜614頁(1991年)記載のトリメチルトリアゾリウムチオレートのメソイオンチオレート化合物も好ましい。特願平6-206331号記載のハロゲン化銀を定着して安定化しうる化合物もハロゲン化銀溶剤として使用しうる。

【0173】

用いてもよい。上記化合物の中でも、亜硫酸塩、ウラシルやヒダントインのような5乃至6員のイミド環を有する化合物が特に好ましい。特にウラシルやヒダントインはカリウム塩として添加すると、処理材料の保存時の光沢低下が改善できる点で好ましい。

【0174】処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量

は、0.01~100ミリモル/ m^2 であり、0.1~50ミリモル/ m^2 であることが好ましく、10~50ミリモル/ m^2 であることがより好ましい。感光材料の塗布銀量に対する処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量はモル比で、1/20~20倍で、好ましくは1/10~10倍で、より好ましくは1/3~3倍である。ハロゲン化銀溶剤は、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルプロピルグリコール等の溶媒又はアルカリ若しくは酸性水溶液に添加してもよいし、固体微粒子を分散させて塗布液に添加してもよい。

【0175】また、処理材料に物理現像核及びハロゲン化銀溶剤を含ませておき、現像と同時に感光材料のハロゲン化銀を可溶化、及び処理層に固定してもよい。物理現像核は、感光材料より拡散してきた可溶性銀塩を還元して物理現像銀に変換し、処理層に固定させるものである。物理現像核としては、亜鉛、水銀、鉛、カドミウム、鉄、クロム、ニッケル、錫、コバルト、銅、ルテニウム等の重金属、パラジウム、白金、銀、金等の貴金属、又はこれらの硫酸、セレン、テルル等のカルコゲン化合物のコロイド粒子等の物理現像核として公知のものはすべて使用できる。これらの物理現像核物質は、対応する金属イオンをアスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ハイドロキノン等の還元剤で還元して、金属コロイド分散物をつくるか、又は可溶性硫化物、セレン化合物若しくはテルル化合物溶液を混合して、水不溶性の金属硫化物、金属セレン化合物若しくは金属テルル化合物のコロイド分散物をつくることによって得られる。これら分散物は、ゼラチンのような親水性バインダー中で形成させるのが好ましい。コロイド銀粒子の調製法は、米国特許第2,688,601号等に記載されている。必要に応じて、ハロゲン化銀乳剤調製法で知られている過剰の塩を除去する、脱塩法を行ってもよい。これらの物理現像核としては、2~200nmの粒径のものが好ましく用いられる。処理層におけるこれらの物理現像核の含有量は、通常、 10^{-3} ~100mg/ m^2 であり、 10^{-2} ~10mg/ m^2 が好ましい。物理現像核は、別途調製して塗布液中に添加することもできるが、親水性バインダーを含有する塗布液中で、例えば、硝酸銀と硫化ナトリウム、又は、塩化金と還元剤等を反応させて作成してもよい。物理現像核としては、銀、硫化銀、硫化パラジウム等が好ましく用いられる。鍍化剤シートに転写した物理現像銀を画像として用いる場合は、硫化パラジウム、硫化銀等が、カブリが低く、 D_{max} （最大濃度）が高いという点で、好ましく用いられる。

【0176】第一の処理材料、第二の処理材料共に、最低一つの重合性タイミング層を有することができる。この重合性タイミング層は、所望とするハロゲン化銀と色素供与性化合物、又は現像主薬の反応が実質的に完了するまでの間、漂白・定着反応を一時的に遅延させること

が可能である。タイミング層は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、又は、ポリビニルアルコール-ポリビニルアセテートからなることができる。この層は、また、例えば、米国特許第4,056,394号、同第4,061,496号、及び同第4,229,516号に記載されているようなバリアータイミング層であってもよい。このタイミング層の膜厚は5~50ミクロンであり、10~30ミクロンであることが好ましい。

【0177】本発明においては、現像後の感光材料を第2の処理材料を用いて漂白・定着するには、感光材料及び第2の処理材料双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光材料又は第2の処理材料に与えた後、感光材料と第2の処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、40℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱する。水の量、水の種類、水の付与方法、及び感光材料と処理材料を重ね合わせる方法については、第一の処理材料と同様のものを用いることができる。

【0178】第2の処理材料としては、より具体的には、特開昭59-136733号、米国特許第4,124,398号、特開昭55-28098号に記載されている漂白・定着シートを用いることができる。

【0179】感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の136~138頁、特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。感光材料には、スベリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、又はフッ素油等のオイル状フッ素系化合物若しくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂等の疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0180】感光材料には滑り性があることが好ましいから、感光材料に滑り剤を含有させることができる。滑り剤を、感光層面、バック面共に用いることが好ましい。好ましい滑り性としては、動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この動摩擦係数は、直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の測定値を表す（25℃、60%RH）。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジェチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられ、特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。滑り剤を添加す

る添加層としては、乳剤層の最外層やバック層が好ましい。

【0181】また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれ、体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、粒子サイズが $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の結晶性の金属酸化物又はこれらの複合酸化物(Sb 、 P 、 B 、 In 、 S 、 Si 、 C 等)の微粒子、さらにはゾル状や金属酸化物又はこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ であることが特に好ましい。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、 $1/100 \sim 100/5$ がより好ましい。

【0182】感光材料又は処理シートの構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減防止等の膜物性改良の目的で、種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40°C 以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、また、ガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0183】本発明の感光材料にはマット剤が含まれることが好ましい。マット剤は乳剤面、バック面のどちらに添加されてもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子等が好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えば、ポリメチルメタクリレート($0.2 \mu\text{m}$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比) $0.3 \mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25 \mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03 \mu\text{m}$)が挙げられる。具体的には、特開昭61-88256号(29)頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、A

S樹脂ビーズ等の特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他、前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0184】本発明において、感光材料及び処理シートの支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)～(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えば、トリアセチルセルロース)等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面又は両面をラミネートされた紙を用いることもできる。この他に、特開昭62-253159号(29)～(31)頁、特開平1-161236号(14)～(17)頁、特開昭63-316848号、特開平2-22651号、同3-56955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0185】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光材料用の支持体として、特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体を好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0186】また、支持体と感光材料の構成層を接着させるために、支持体に表面処理を施すことが好ましい。表面処理としては、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理等の表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗層について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシンとp-クロロフェノールがある。下塗層に使用可能なゼラチン硬化剤としては、クロム塩(クロム明ばん

等)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-s-トリアジン等)、エピクロヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物等を挙げることができる。 SiO_2 、 TiO_2 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01~10 μm)をマット剤として含有させてもよい。

【0187】また、支持体として、例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報等を記録することが好ましい。

【0188】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性又は有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子としては、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライト等を使用でき、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等のCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては、針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積は S_{BET} で20 m^2/g 以上が好ましく、30 m^2/g 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ A/m}$ である。強磁性体粒子に、シリカ及び/又はアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。また、特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0189】磁性体粒子に用いられるバインダーには、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体等)及びそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40℃~300℃、重量平均分子量は0.2万~100万である。例えば、ビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネート等のセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレ

ンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネート等が挙げられ、例えば、特開平6-59357号に記載されている。

【0190】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法としては、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミル等が好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1 μm ~10 μm 、好ましくは0.2 μm ~5 μm 、より好ましくは0.3 μm ~3 μm である。磁性体粒子とバインダーの重量比は、好ましくは0.5:100~60:100であり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005~3 g/m^2 、好ましくは0.01~2 g/m^2 、さらに好ましくは0.02~0.5 g/m^2 である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面又はストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としては、エアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0191】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨等の機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化硅素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化硅素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例えば、保護層、潤滑剤層等)してもよい。この時使用するバインダーには前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感光材料については、US5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、EP466,130号に記載さ

れている。

【0192】上述の磁気記録層を有する感光材料に好ましく用いられるポリエステル支持体についてさらに記すが、感光材料、処理、カートリッジ及び実施例等も含め詳細については、公開技術、公技番号94-6023

(発明協会; 1994. 3. 15)に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸としては、2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、
10 ジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。重量平均分子量の範囲は約5, 000乃至2
20 00, 000である。ポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0193】次にポリエステル支持体には、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送
30 しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えば、SnO₂やSb₂O₃等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。また、端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止する等の工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んで
40 もよい。また、ライトバンピング防止のため、三菱化成製のDiarexin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料又は顔料を塗り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0194】次に、感光材料を装填することのできるフィルムバトロネについて記す。本発明で使用されるバトロネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテル等である。さらに、バトロネは、各種の帯電防止剤を含有してもよく、カーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニ
50

オン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたバトロネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10¹²Ω以下のものが好ましい。通常プラスチックバトロネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料等を練り込んだプラスチックを使って製作される。バトロネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。バトロネのケースの容積は、30cm³以下、好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。バトロネ及びバトロネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0195】さらに、スプールを回転してフィルムを送り出すバトロネでもよい。またフィルム先端がバトロネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をバトロネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4, 834, 306号、同5, 226, 613号に開示されている。

【0196】このカラー撮影材料を用いてカラーペーパーや熱現像感光材料にプリントを作製する方法として、特開平5-241251号、同5-19364号、同5-19363号記載の方法を用いることができる。

【0197】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0198】(実施例1)

<乳剤A-1の調製>重量平均分子量15000のゼラチン12.5g、臭化カリウム4.35g及び沃化カリウム0.32gを含む蒸留水950mlを反応容器に入れ、45℃に昇温した。この溶液に、強く攪拌しながら、硝酸銀8.3gを含む水溶液50mlと臭化カリウム2.67gを含む水溶液50mlとを45秒間で添加した。添加終了後、六塩化イリジウム酸カリウム0.38mgを加えた。4分間45℃に保った後、反応溶液の温度を63℃に上昇させた。ゼラチン17.0gを蒸留水130mlと共に加えた後、硝酸銀51.2gを含む水溶液150mlと臭化カリウムの24.8%水溶液とを添加流量を加速しながら、且つ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように13分間にわたって添加した。添加終了後2分間63℃に保った後、反応液の温度を45℃に下降させた。次いで、硝酸銀5.9gを含む水溶液50mlと沃化カリウム5.82gを含む水溶液320mlとを5分間にわたって添加した。さらに、硝酸銀104.3gを含む水溶液350mlと臭化カリウムの25%水溶液とを反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して90mVとなるように45分

間にわたって添加した。添加終了後、臭化カリウム1.4 g及びエチルチオスルホン酸ナトリウム4 mgを加え、45℃で5分間保った後、温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。得られた感光性ハロゲン化銀乳剤は、平均等価円直径が0.42 μm、平均粒子厚みが0.19 μmの六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤A-1とした。

【0199】<乳剤B-1の調製>次に、重量平均分子量15000のゼラチン0.74 g及び臭化カリウム0.7 gを含む蒸留水930 mlを反応容器中に入れ、40℃に昇温した。この溶液に、強く攪拌しながら硝酸銀1.2 gを含む水溶液30 mlと臭化カリウム0.82 gを含む水溶液30 mlとを30秒間で添加した。添加終了後1分間40℃に保った後、反応溶液の温度を75℃に上昇させた。ゼラチン27.0 gを蒸留水200 mlと共に加えた後、硝酸銀22.5 gを含む水溶液100 mlと臭化カリウム15.43 gを含む水溶液80 mlとを添加流量を加速しながら11分間にわたって添加した。次いで、硝酸銀75.1 gを含む水溶液250 ml、及び沃化カリウムと臭化カリウムとのモル比が3:97である水溶液（臭化カリウムの濃度26%）を添加流量を加速しながら、且つ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して2 mVとなるように20分間で添加した。さらに、硝酸銀18.7 gを含む水溶液75 mlと臭化カリウムの21.9%水溶液とを3分間にわたって、且つ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0 *

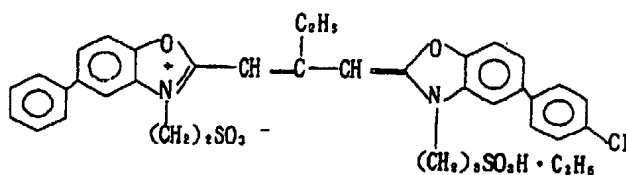
緑感性乳剤用増感色素I

* mVとなるように添加した。添加終了後1分間75℃に保った後、反応液の温度を55℃に下降させた。次いで、硝酸銀8.1 gを含む水溶液120 mlと沃化カリウム7.26 gを含む水溶液320 mlとを5分間にわたって添加した。添加終了後、臭化カリウム5.5 g及び六塩化イリジウム酸カリウム0.04 mgを加え、55℃で1分間保った後、さらに硝酸銀44.3 gを含む水溶液180 mlと臭化カリウム34.0 gを含む水溶液160 mlとを8分間にわたって添加した。温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。得られた感光性ハロゲン化銀乳剤は平均等価円直径が0.90 μm、平均粒子厚みが0.24 μmの六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤B-1とした。

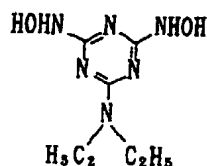
【0200】<化学増感>乳剤A-1、B-1について40℃、pH=6.2、pAg=9.0の条件で緑感性乳剤用増感色素I、化合物I、チオシアン酸カリウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムを添加して分光増感及び化学増感を施した。このとき、緑感性乳剤用増感色素Iの量を各乳剤の粒子表面積に比例させて変化させた。また、化学増感剤（化合物I）の量は各々の乳剤の1/100秒露光の感度が最高になるように調節した。こうして調製した緑感性乳剤を乳剤A-1 g、B-1 gとした。

【0201】

【化28】



化合物 I



【0202】<銀塩エピタキシーの形成と化学増感>乳剤B-1 gに含まれるホスト粒子について40℃、P

H=6.2、pAg=9.0の条件で、0.06 MのK I水溶液5 ccを添加してから緑感性乳剤用増感色素I

を $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$ だけ添加した後、まず1.2MのNaCl水溶液30ccを添加し、次に1.2MのKBr水溶液30ccを添加し、その次に0.64MのKI水溶液を添加し、さらに1.2MのAgNO₃水溶液70ccを添加してからチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、化合物Iを添加して分光増感及び化学増感を施した。化学増感剤の量は乳剤A-1と同様に調節した。走査型電子顕微鏡により最終粒子を観察すると主に粒子コーナー部と粒子エッジ部にハロゲン化銀エピタキシーが見られた。このよう

に銀塩エピタキシーを形成させた緑感性乳剤を乳剤B-1g-EPとした。
 【0203】＜分散物及び塗布試料の作成、その評価＞次に塩基ブレイカーとして用いる水酸化亜鉛の分散物を調製した。一次粒子の粒子サイズが0.2μmの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6g及びポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オseinゼラチン8.5g、水158.5ml*

*を混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188gを得た。

【0204】さらに、マゼンタカプラーの乳化分散物を調製した。マゼンタカプラー(a)7.80g、現像主薬(b)5.45g、被り防止剤(c)2mg、高沸点有機溶媒(d)8.21g及び酢酸エチル24.0mlを60℃で溶解した。石灰処理ゼラチン12.0g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを溶解した水溶液150g中に先の溶液を混合し、ディソルバー攪拌機を用いて10,000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300gとなるように蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。これらの分散物と、先に調製した感光性ハロゲン化銀乳剤を組み合わせて表1に示す試料101、102の2種類の熱現像カラー写真感光材料を作成した。

【0205】

【表1】

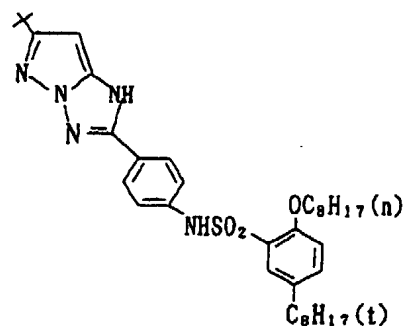
		試料101	試料102
保護層	石灰処理ゼラチン	1000	1000
	マット剤(シリカ)	50	50
	界面活性剤(f)	100	100
	界面活性剤(g)	300	300
	水溶性ポリマー(h)	15	15
	硬膜剤(i)	35	35
中間層	石灰処理ゼラチン	375	375
	界面活性剤(g)	15	15
	水酸化亜鉛	1100	1100
	水溶性ポリマー(h)	15	15
マゼンタ 発色層	石灰処理ゼラチン	2000	2000
	乳剤	B-1g	B-1g-EP
	(塗布銀量換算)	1079	1079
		A-1g	A-1g
		647	647
	マゼンタカプラー(a)	637	637
	現像主薬(b)	444	444
	被り防止剤(c)	0.20	0.20
	高沸点有機溶媒(d)	670	670
	界面活性剤(e)	33	33
	水溶性ポリマー(h)	14	14

単位 (mg/m²)

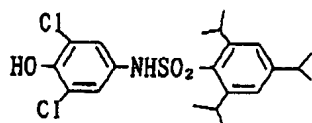
【0206】

【化29】

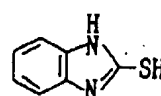
73
マゼンタカプラー (a)



現像主薬 (b)

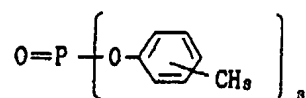


被り防止剤 (c)



【0207】

高沸点有機溶媒 (d)



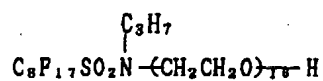
* * 【化30】

界面活性剤 (e)



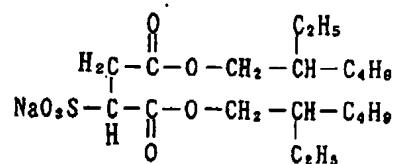
【0208】

界面活性剤 (f)

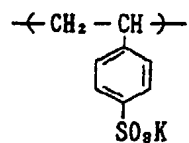


※ ※ 【化3 1】

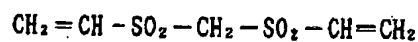
界面活性剤 (g)



水溶性ポリマー (h)



硬膜剂 (i)



【0209】さらに、表2、表3のような処理材料P-1を作成した。

【0210】

40 【表2】

処理材料P-1の構成

層構成	添加素材	添加量 (mg/m ²)
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(j)	80
	水溶性ポリマー(k)	200
	添加剤(l)	80
	硫化パラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マット剤(m)	10
	界面活性剤(g)	7
	界面活性剤(n)	7
	界面活性剤(o)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(k)	24
	硬膜剤(p)	180
	界面活性剤(e)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(k)	360
	水溶性ポリマー(q)	700
	水溶性ポリマー(r)	600
	高沸点溶媒(s)	2000
	添加剤(t)	20
	ヒダントインカリウム	260
	ピコリン酸ゲアニジン	2810
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
第1層 下塗り層	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(j)	12
	界面活性剤(g)	14
	硬膜剤(p)	185
透明支持体A (63μm)		

[0211]

* * [表3]

支持体Aの構成

層名称	組成物	重量 (mg/m ²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-スチレン-2- エチルヘキシルアクリレート-メタク リル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス (平均粒径12μ)	120
		63720

[0212]

[化32]

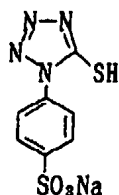
水溶性ポリマー (j)

 κ -カラギーナン

水溶性ポリマー (k)

スミカゲルL-5H (住友化学 (株) 製)

添加剤 (l)

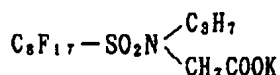


マツト剤 (m)

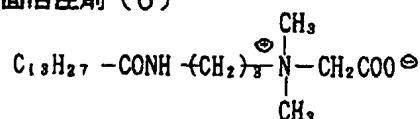
SYLOID 79

(富士デヴィソン製)

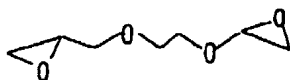
界面活性剤 (n)



界面活性剤 (o)



硬膜剤 (p)



水溶性ポリマー (q)

デキストラン (分子量 7 万)

水溶性ポリマー (r)

MP ポリマー MP102 (クラレ (株) 製)

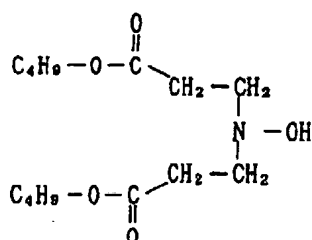
【0213】

* * 【化33】

高沸点溶媒 (s)

塩パラ40 (味の素 (株) 製)

添加剤 (t)



【0214】このように、感光材料中に、難溶性金属化合物として、水酸化亜鉛を、処理材料中に錯形成化合物として、ピコリン酸グアニジン等を含有させた。これらの試料101、102に、光学楔と緑フィルターを介して1000Luxで1/100秒の露光を施した。露光後の試料101、102の感光性層面に40℃の温水15ml/m²を付与し、該感光性層面と処理材料P-1の処理層面とが重なるように試料101、102と処理

材料P-1とを重ね合わせた後、これらをヒートドラムを用いて83℃で30秒間熱現像した。処理後試料101、102を剥離するとマゼンタ発色の楔形画像が得られた(第1の処理)。次いで、試料101、102に対して、以下の表4に示す処理材料P-2を用いて第2工程の処理(漂白、定着処理)を施した。

【0215】

【表4】

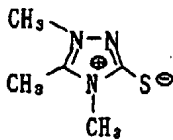
第二処理シートの構成

層ナンバー	添 加 物	添加量 (mg/m ²)
第 4 層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー (j)	60
	水溶性ポリマー (k)	200
	硝酸カリウム	12
	マツト剤 (m)	10
	界面活性剤 (g)	7
	界面活性剤 (h)	7
	界面活性剤 (o)	10
第 3 層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー (k)	24
	硬膜剤 (p)	180
	界面活性剤 (e)	9
第 2 層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー (k)	120
	水溶性ポリマー (q)	700
	水溶性ポリマー (r)	600
	高沸点溶媒 (s)	2000
	添加剤 (A)	1270
	添加剤 (B)	683
	界面活性剤 (e)	20
第 1 層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー (j)	12
	水溶性ポリマー (g)	14
	硬膜剤 (p)	185
支持体 PET支持体A (厚み63μm)		

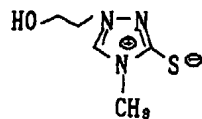
【0216】

【化34】

添加剤A



添加剤B



【0217】第2工程の処理では、処理材料P-2の処理層面に10cc/m²の水を塗布し、該処理層面と第1の処理後の試料101、102の感光性層面とが重なるように試料101、102と処理材料P-2とを重ね合わせた後、これらを60℃で30秒加熱した。このよ

* うにして処理された試料101、102の楔型画像の透過濃度を測定して特性曲線を得た。被り濃度よりも0.15高い濃度に対応する露光量の逆数を取り、試料101における逆数を100としたときの相対値で感度を表した。また、上記感光材料を88℃で30秒間熱現像する以外は、上記と同様に露光及び処理を行った。得られた結果を、表5に示す。また、従来の発色現像主薬を含む処理浴（カラーネガフィルム用処理CN-16）を用いて38℃で165秒間処理を行った場合のカブリも表5に示した。

【0218】

【表5】

感光材料 No.	83℃現像での感度	83℃現像でのカブリ	88℃現像でのカブリ	CN-16 処理でのカブリ
101(比較例)	100	0.50	0.90	0.31
102(本発明)	130	0.27	0.37	0.30

【0219】表5から明らかなように本発明の感光材料は、感度が高く、カブリが低く、且つ現像温度の変動に対するカブリの変動が少ないことが分かる。また、CN-16処理においてはカブリの差はほとんどみられない

のに対して、熱現像においては著しく効果のあることがわかる。こうした効果は、公知の技術からは全く予想されない驚くべき結果であった。

【0220】＜乳剤C-1の調製＞低分子量ゼラチン

(重量平均分子量1万5千) 0.5g及びKBr 0.37gを含む水溶液1000ccを40℃に保ちながら攪拌し、0.3MのAgNO₃水溶液20ccと0.3MのKBr水溶液20ccをダブルジェットで同時に40秒間添加した。その後pAgを9.9に調整した後、35分間で75℃に昇温し、酸化処理ゼラチン35gを添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液734ccを流量を加速しながら(終了時の流量が開始時の6.2倍)41分間添加すると同時にKIを2モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。この添加開始後35分には全銀量に対して 2×10^{-4} mol/mol AgとなるK₂IrCl₆を含む溶液を添加した。この後、この乳剤を35℃に冷却し常法のフロキュレーション法で水洗しゼラチン75gを加えpH=5.5、pAg=8.2に調整した。得られた粒子では平板粒子の投影面積が全粒子の全投影面積の99%を超える割合を占め、平均球相当直径は0.68μmであった得られた粒子の平均粒子厚みは0.062μm、平均等価円相当径は1.84μm、平均アスペクト比は30であった。これらの値は、レブリカ法により求めた。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤C-1とした。

【0221】<乳剤D-1の調製>低分子量ゼラチン(重量平均分子量1万5千) 0.5g及びKBr 0.37gを含む水溶液1000ccを40℃に保ちながら攪拌し、0.3MのAgNO₃水溶液20ccと0.3MのKBr水溶液20ccをダブルジェットで同時に40秒間添加した。その後pAgを9.9に調整した後、*

* 35分間で75℃に昇温し、酸化処理ゼラチン35gを添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液549ccを流量を加速しながら(終了時の流量が開始時の5.4倍)35分間添加すると同時にKIを2モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。その後、全銀量に対して 2×10^{-4} mol/mol Agとなる量のK₂IrCl₆を含む溶液を添加した後、1.2MのAgNO₃水溶液185ccを定量で6分間添加すると同時にKIを12モル%含む1.2Mの(KBr+KI)水溶液をpAgを8.58に保つように添加した。この後、この乳剤を35℃に冷却し常法のフロキュレーション法で水洗しゼラチン75gを加えpH=5.5、pAg=8.2に調整した。得られた平均粒子厚みは0.065μm、平均等価円相当径は1.80μm、平均アスペクト比は28であった。この感光性ハロゲン化銀乳剤を乳剤D-1とした。

【0222】<銀塩エビタキシーの形成、化学増感>また、実施例1と同様の手順で、乳剤C-1、D-1から、乳剤C-1g、C-1g-EP、D-1g-EPを調製した。

【0223】<感光材料103~105の作成>表6に示すように、感光材料101の乳剤B-1gをそれぞれ乳剤C-1g、C-1g-EP、D-1g-EPに変更する以外は感光材料101と同様に感光材料103~5を作成した。

【0224】

【表6】

		試料 103	試料 104	試料 105
保護層	石灰処理ゼラチン	1000	1000	1000
	マツリ(シリカ)	50	50	50
	界面活性剤(f)	100	100	100
	界面活性剤(g)	300	300	300
	水溶性ポリマー(h)	15	15	15
	硬膜剤(i)	35	35	35
中間層	石灰処理ゼラチン	375	375	375
	界面活性剤(g)	15	15	15
	水酸化亜鉛	1100	1100	1100
	水溶性ポリマー(h)	15	15	15
感光性層	石灰処理ゼラチン	2000	2000	2000
	乳剤	C-1g	C-1g-EP	D-1g-EP
	(塗布銀量換算)	1079	1079	1079
		A-1g	A-1g	A-1g
		647	647	647
	感光増感剤(a)	637	637	637
	現像主薬(b)	444	444	444
	光阻防止剤(c)	0.20	0.20	0.20
	高沸点有機溶媒(d)	670	670	670
	界面活性剤(e)	33	33	33
	水溶性ポリマー(h)	14	14	14

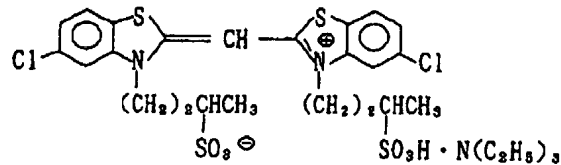
【0225】これら感光材料103～105を実施例1 * 【0226】
と同様に処理し、得られた結果を表7に示した。 * 【表7】

感光材料 No.	83℃現像での 感度	83℃現像での カブリ	88℃現像での カブリ	CN-16 処理での カブリ
108(比較例)	100	0.40	0.80	0.30
104(本発明)	180	0.25	0.34	0.30
106(本発明)	180	0.24	0.33	0.29

【0227】表7から明らかなように、本発明の感光材 ※を以下に示すものに変更することで青感性及び赤感性の
料は、感度が高く、カブリが低く、且つ現像温度の変動 10 乳剤を調製した。
に対するカブリの変動が少ないことがわかる。 【0229】

【0228】(実施例3) 実施例1で作成したハロゲン 【化35】
化銀乳剤の分光増感に使用した緑感性乳剤用増感色素I※

青感性乳剤用増感色素IV

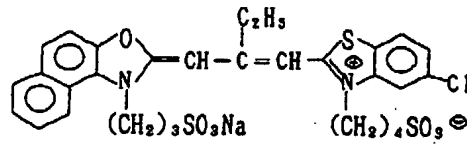


乳剤に対し 6.0×10^{-4} モル/モル銀

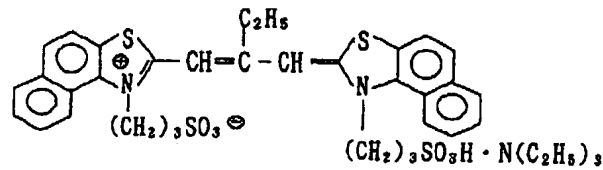
【0230】

【化36】

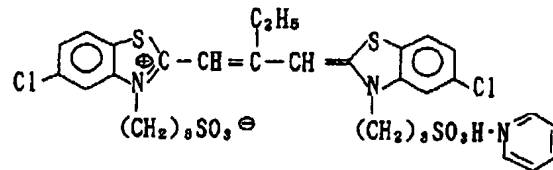
赤感性乳剤用増感色素V

乳剤に対し 3.5×10^{-4} モル/モル銀

赤感性乳剤用増感色素VI

乳剤に対し 1.6×10^{-5} モル/モル銀

赤感性乳剤用増感色素VII

乳剤に対し 5.1×10^{-4} モル/モル銀

【0231】また、実施例1のカプラー分散物の調製方 30
法に従ってシアン及びイエローのカプラー分散物も調製
した。さらに、熱現像処理時に脱色可能な着色層を形成
する目的で下記のイエロー、マゼンタそしてシアンのロ
イコ色素と亜鉛錯体とを組合せて着色剤の分散物も調製
した。このようにして得られたハロゲン化銀乳剤、カプ
ラー分散物及び着色剤分散物を使用して表8～11に示
す多層構成の熱現像カラー感光材料201を作成した。

【0232】

【表8】

		試料201
保護層	石灰処理ワチン	1000
	マッパ剤(リカ)	50
	界面活性剤(f)	100
	界面活性剤(g)	300
	水溶性剤マ-(h)	15
	硬膜剤(i)	98
中間層	石灰処理ワチン	375
	界面活性剤(g)	15
	水酸化亜鉛	1100
	水溶性剤マ-(h)	15
110-発色層	石灰処理ワチン	500
	乳剤	B-1b
	(塗布銀量換算)	1079
	110-カプラー(u)	190
	現像主薬(v)	137
	被り防止剤(w)	14
	高沸点有機溶媒(d)	168
	界面活性剤(e)	8
	水溶性剤マ-(h)	4
110-発色層	石灰処理ワチン	1500
	乳剤	A-1b
	(塗布銀量換算)	847
	110-カプラー(u)	570
	現像主薬(v)	410
	被り防止剤(w)	43
	高沸点有機溶媒(d)	503
	界面活性剤(e)	24
	水溶性剤マ-(h)	12

単位 (mg/m²)

【0233】

【表9】

10

20

30

40

		試料201
中間層	石灰処理ワチン	750
	界面活性剤(e)	15
	ロイコ色素(x)	303
	顯色剤(y)	433
	水溶性剤マ-(h)	15
マゼンタ発色層 ①	石灰処理ワチン	500
	乳剤	B-1g
	(塗布銀量換算)	1079
	マゼンタカプラー(a)	159
	現像主薬(b)	111
	被り防止剤(c)	0.05
	高沸点有機溶媒(d)	168
	界面活性剤(e)	8
	水溶性剤マ-(h)	4
マゼンタ発色層 ②	石灰処理ワチン	1500
	乳剤	A-1g
		847
	マゼンタカプラー(a)	477
	現像主薬(b)	333
	被り防止剤(c)	0.15
	高沸点有機溶媒(d)	504
	界面活性剤(e)	24
	水溶性剤マ-(h)	12

単位 (mg/m²)

【0234】

【表10】

		試料201
中間層	石灰処理ワチン	900
	界面活性剤(e)	15
	ロイコ色素(z)	345
	顯色剤(y)	638
	水酸化亜鉛	1100
	水溶性剤マ-(h)	15
シアン発色層	石灰処理ワチン	500
	乳剤	B-1r
		1079
	シアンカプラー(aa)	218
	現像主薬(b)	111
	被り防止剤(c)	0.11
	高沸点有機溶媒(d)	168
	界面活性剤(e)	8
	水溶性剤マ-(h)	4

単位 (mg/m²)

【0235】

【表11】

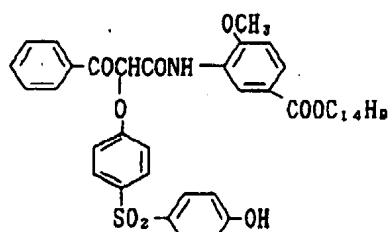
* [0236]
[化37]

	試料201	
シアン発色層	石灰処理ワタ	1500
	乳剤	A-1r
		647
	シアンブルー(aa)	654
	現像主薬(b)	333
	被り防止剤(c)	0.34
	高沸点有機溶媒(d)	504
ハレーション防止層	界面活性剤(e)	24
	水溶性剤フ(h)	12
	石灰処理ワタ	750
	界面活性剤(e)	15
透明PETベース(120μ)	ロイコ色素(ab)	243
	顔色剤(y)	425
	水溶性剤フ(h)	15

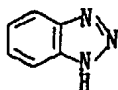
単位 (mg/m²)

10

イエローカプラー(u)

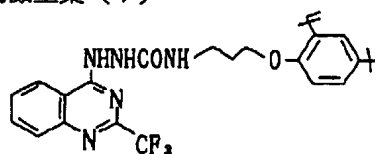


被り防止剤(w)



*

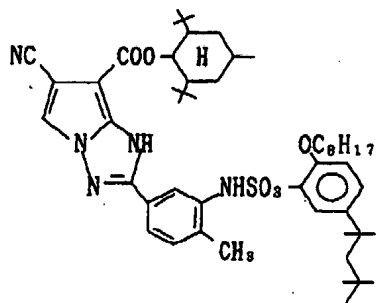
現像主薬(v)



[0237]

[化38]

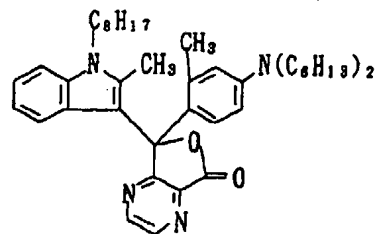
シアンカプラー(aa)



[0238]

[化39]

ロイコ色素(ab)

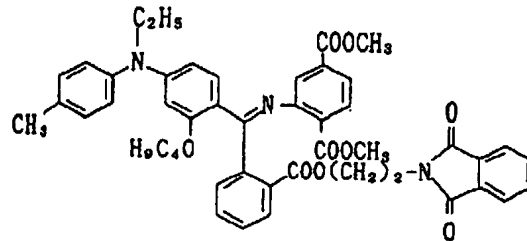


40

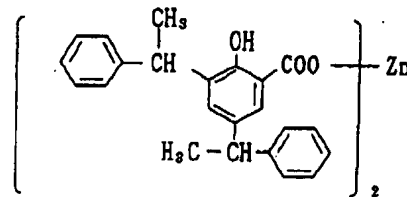
[0239]

[化40]

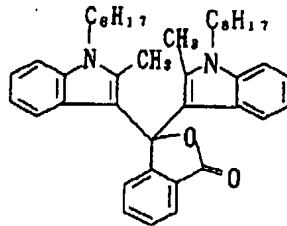
イエロー発色ロイコ色素 (x)



顕色剤 (y)



マゼンタ発色ロイコ色素 (z)



【0240】また、表12に示すように、感光材料201のマゼンタ発色層①の乳剤の種類をB-1g-EPに替えた以外は、感光材料201の場合と同様にして、感光材料202を作成した。

【0241】

【表12】

感光材料 No.	マゼンタ発色層①の乳剤
201 (比較例)	B-1g
202 (本発明)	B-1g-EP

【0242】この感光材料202を実施例1と同様に処理し、評価した結果、感光材料202では実施例1と同様の効果が得られた。

【0243】(実施例4) 実施例3において、感光材料201のマゼンタ発色層①の乳剤をC-1gに変えた以外は、感光材料201の場合と同様にして感光材料203を作製した。同様にして、表13に示すような感光材料204、205を作製した。

【0244】

【表13】

感光材料 No.	マゼンタ発色層①の乳剤
203 (比較例)	C-1g
204 (本発明)	C-1g-EP
205 (本発明)	D-1g-EP

40 【0245】実施例1と同様に処理して評価した結果、感光材料203～205では、実施例1と同様の効果が得られた。

【0246】

【発明の効果】本発明は、ホストとしての平板状ハロゲン化銀粒子の表面上に少なくとも1種の銀塩エピタキシーが形成されたエピタキシャルハロゲン化銀粒子を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤を使用するため、環境への負荷が少なく、簡易な処理による画像形成に好適で、経時保存性に優れたカラー写真感光材料を提供することができる。また、本発明は、このようなハロゲン化銀カラ

一写真感光材料を用いているため、環境への付加を軽減し、簡易に経時保存性に優れたカラー画像を形成できる

カラー画像形成方法を提供することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-321696

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.Cl. G03C 1/015
G03C 1/035

(21)Application number : 2000-118535

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 14.04.2000

(72)Inventor : BRUST THOMAS B
DALE PHILIP J
MIS MARK R
BLACK DONALD L

(30)Priority

Priority number : 99 292436 Priority date : 15.04.1999 Priority country : US

(54) PREPARATION OF EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an emulsion without requiring the addition of a spectral sensitizing dye by carrying out the preparation of host grains and epitaxial deposition in one reactor.

SOLUTION: The following steps I and II are carried out in one reactor. In the step I, an emulsion containing an aqueous dispersion medium and silver halide grains containing >50 mol% (expressed in terms of silver) bromide is prepared. In the emulsion, >50% of the total projected area of grains is occupied by flat platy grains having {111} principal faces and silver is contained by 0.05-1.5 mol per 11 dispersion medium. In the step II, silver halide containing >50 mol% (expressed in terms of silver) chloride is epitaxially and selectively deposited on the edges of the flat platy grains. A gelatin peptizer is added to the emulsion by 1-40 g per mol Ag and 0.03-0.15 mol/L chloride ions are dispersed in the emulsion. Silver ions are added to the emulsion at a rate of 0.02 mol/min per 1 mol total silver in the emulsion to epitaxially deposit 0.1-50 mol% silver halide based on the total amount of silver.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-321696
(P2000-321696A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 1/015		G 0 3 C 1/015	
1/035		1/035	A
			G
			K
			H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-118535(P2000-118535)

(22) 出願日 平成12年4月14日 (2000. 4. 14)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 9 2 4 3 6

(32) 優先日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846
イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 トーマス ビー. プラスト
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, ヒュレゼント ビュー レ
ーン 1081

(72) 発明者 フィリップ ジェー. デール
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14613,
ロチェスター, ホルムズ ストリート 47

(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳剤調製方法

(57) 【要約】

【課題】 写真に有用な放射線感受性ハロゲン化銀乳剤の調製方法を提供する。

【解決手段】 ホスト高臭化物 { 1 1 1 } 平板状粒子乳剤析出の続きとして、選択部位高塩化物エビタキシ堆積を単一の反応容器で行う方法。分散媒体 1 L 当たり 0. 05 ~ 1. 5 A g モルを計上するホスト平板状粒子乳剤を析出させる。平板状粒子の主面でのヨウ化物を均一に分配し、粒子の表面領域のヨウ化物表面領域での銀基準で 7 モル未満の量である。エビタキシが形成されるまで、p H を 3 ~ 8 に維持する。1 ~ 4 0 g / A g モルのゼラチン解こう剤を乳剤に添加する。0. 03 ~ 0. 1 5 / L の塩化物イオンを乳剤に分散させる。エビタキシが形成されるまで、p B r を 3. 0 ~ 3. 8 に維持する。粒子表面積 1 m² 当たり 5 × 10⁻⁶ ~ 1 × 10⁻⁴ モルの濃度のヨウ化物イオンを平板状粒子の主面に均一に吸着させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 水性分散媒体及び銀量基準で50モル%超の臭化物を含むハロゲン化銀粒子を含有し、総粒子投影面積の50%超が{111}主面を有する平板状粒子によって占められている乳剤を析出させること、そして

(2) 銀量基準で50モル%超の塩化物を含むハロゲン化銀エビタキシを、前記平板状粒子のエッジのところに選択的に堆積させることを含んでなる乳剤調製方法であって、1つ反応容器中で工程(1)と(2)を行い、

(a) 工程(1)の乳剤析出が、分散媒体の銀0.05～1.5モル/Lを占め、

(b) 平板状粒子の主面のところでヨウ化物は均一に分配されており、総銀の40%を占める表面領域のヨウ化物が、当該表面領域の銀量基準で7モル%未満に達し、

(c) 工程(1)の後と、次工程(d)～(h)の乳剤のpHは、3～8に維持されており、

(d) 1～40g/Agモルの量のゼラチン解こう剤を前記乳剤に添加し、

(e) 0.03～0.15モル/Lの範囲の塩化物イオンを前記乳剤に分散し、

(f) 次工程(g)と(h)の完了をとおして、3.0～3.8の範囲のpBrに前記乳剤を制限し、

(g) 粒子表面積の1平方メートル当たり、 5×10^{-6} ～ 1×10^{-4} モルの濃度のヨウ化物イオンが、前記平板状粒子の主面に均一に吸着され、そして

(h) 前記乳剤中の総銀1モル当たり、少なくとも0.02モル/分の割合で乳剤に銀イオンを添加して、総銀の0.1～50モル%の量のハロゲン化銀エビタキシを堆積させる工程を含んでなる乳剤調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は写真及び放射線写真に有用な輻射線感受性ハロゲン化銀乳剤を調製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来技術を記載する前に、本明細書で用いる用語を次のように規定する。「等価円直径」又は「ECD」の用語は、ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積をもつ円の直径を示すのに用いる。「アスペクト比」の用語は、粒子厚み(t)に対する粒子ECDの比を表す。「平板状粒子」の用語は、残りの結晶面のどれよりも明らかに大きな2つの平行な結晶面を有し、少なくとも2のアスペクト比を有する粒子を示す。

【0003】「平板状粒子乳剤」の用語は、平板状粒子が総粒子投影面積の50%超を占める乳剤をいう。粒子及び乳剤に関して用いる「{111}平板状」の用語は、平板状粒子が{111}結晶面に平行主結晶面を有しているものを示すのに用いる。粒子及び乳剤に関して用いる「高臭化物」及び「高塩化物」の用語は、臭化物

又は塩化物が、それぞれ、総銀に対して50モル%超の濃度で存在することを表す。

【0004】二種類以上のハロゲン化物を含有するハロゲン化物粒子及び乳剤をいう場合、濃度が高くなる順にハロゲン化物を命名する。「エビタキシ」の用語は、第一の結晶格子構造が上に成長する第二の、別の(ホスト)結晶格子構造からその配向を誘導する第一の結晶格子構造を表す。「エッジ領域」の用語は、粒子のエッジの0.2μmの範囲内にあるハロゲン化銀粒子部分を示すのに用いる。「表面領域」の用語は、粒子の表面付近にある、銀量基準でハロゲン化粒子の40%部分を表す。

【0005】「堅牢」の用語は、乳剤調製における偶発的な変動にもかかわらず、乳剤がその目的とする特性に非常に近く変わらないままであることを示すのに用いる。「Pluronic 31R1」は、BASFの商標であり、次式で表される： $\text{HO} - [\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_x - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y - [\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_z - \text{H}$ (ここで、 $x = 25$ 、 $x' = 25$ 及び $y = 7$ である)。リサーチディスクロージャー (Research Disclosure) は、Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley House, 12a North St., Emsworth, Hampshire PO107DQ, England によって出版されている。

【0006】Joe E. Maskasky の、「平板状粒子乳剤のエビタキシャル選択部位増感(Epitaxial Selective Site Sensitization of Tabular Grain Emulsions)」、Journal of Imaging Science, 32巻, No.4, 1988年7月/8月及びMaskaskyの米国特許第4,435,501号明細書(以下、特に断らないかぎり、集合的に単に「Maskasky」という)には、ホスト高臭化物{111}平板状粒子上に高塩化物ハロゲン化銀エビタキシの選択部位の最初の蓄積研究報告である。Maskaskyによって開示された態様の大部分では、エビタキシは選択的にホスト粒子のエッジに向けられている(ホスト平板状粒子のコーナーにのみ向けられている場合を含む)。

【0007】Maskaskyによる好ましい方法及び他の人によって採用されたその後の方法は、高臭化物{111}平板状粒子乳剤を析出させ、この乳剤を洗浄し、その後この平板状粒子の主面上に分光増感色素を吸着することを要する。適当に選択すると、その後の高塩化物ハロゲン化銀の析出時に、分光増感色素はエビタキシを平板状粒子のエッジに導入する。エビタキシが堆積した後、この乳剤は化学増感される。一般的には、イオウ及び金増感剤が用いられ、そして高温で乳剤を保持する。分光増感色素導入エビタキシの別の説明は、Daubendiek等の米国特許第5,494,789号、同5,503,971号及び同5,576,168号明細書、Deaton等の米国特許第5,582,965号明細書、Eshelman等の米国特許第5,612,175号、同5,612,176号、及び同5,614,359号明細書、並びにLewyの米国特許第5,612,177号明細書に記載されてい

る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】エビタキシャル堆積のための部位ディレクターとして分光増感色素を用いることは、多くの欠点を有する。第一に、反応容器から移動、洗浄、そしてエビタキシャル堆積が始まる前の色素添加によって、ホスト粒子がエビタキシャル堆積前に劣化する危険を冒すことになる。第二に、エビタキシャル位置選定のために分光増感色素に頼ることは、可能な色素選択を制限する。第三に、化学増感時中に高温に加熱されるとき、分光増感色素が劣化する危険を冒すことになる。

【0009】好ましい方法ではないが、Maskaskyは、高臭化物（111）平板状粒子上への選択部位エビタキシャル堆積を、分光増感色素を用いないで達成することができることを見いだした。Maskaskyは、銀量基準で均一に分配されたヨウ化物を8モル%より多く含有するホスト平板状粒子が、分光増感色素無しに、高塩化物エビタキシを導入するのに十分なヨウ化物を含有することを見いだした。残念なことに、このことは多くの画像用途には非常に有害な表面領域ヨウ化物レベルを必要とする。エビタキシを導入する不均一なヨウ化物配置が示されているが、ホスト粒子の決められた領域にエビタキシを限定するために、ホスト粒子の表面領域の大部分は高ヨウ化物レベルを示さなければならない。

【0010】Maskaskyの特許明細書の、第65欄、例3Bには、部位ディレクターとしてヨウ化カリウムの表面処理だけを用いた、平板状粒子のコーナーに向けられた塩化銀エビタキシを有するホスト臭化物（111）平板状粒子乳剤の例が記載されている。この例では、塩化銀エビタキシは、乳剤が析出されそして洗浄された後においてのみ導入される。言い換えれば、エビタキシ堆積は、ホスト粒子析出の続きとして同じ反応容器では行われなかった。

【0011】

【課題を解決するための手段】（1）水性分散媒体及び銀量基準で50モル%超の臭化物を含むハロゲン化銀粒子を含有し、総粒子投影面積の50%超が（111）主面を有する平板状粒子によって占められている乳剤を析出させること、そして（2）銀量基準で50モル%超の塩化物を含むハロゲン化銀エビタキシを、前記平板状粒子のエッジのところに選択的に堆積させることを含んでなる乳剤調製方法であって、1つ反応容器中で工程（1）と（2）を行い、（a）工程（1）の乳剤析出が、分散媒体の銀0.05～1.5モル/Lを占め、（b）平板状粒子の主面のところでヨウ化物は均一に分配されており、総銀の40%を占める表面領域のヨウ化物が、当該表面領域の銀量基準で7モル%未満に達し、（c）工程（1）の後と、次工程（d）～（h）の乳剤のpHは、3～8に維持されており、（d）1～40g

／Agモルの量のゼラチン解こう剤を前記乳剤に添加し、（e）0.03～0.15モル/Lの範囲の塩化物イオンを前記乳剤に分散し、（f）次工程（g）と（h）の完了をとおして、3.0～3.8の範囲のpBrに前記乳剤を制限し、（g）粒子表面積の1平方メートル当たり、 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの濃度のヨウ化物イオンが、前記平板状粒子の主面に均一に吸着され、そして（h）前記乳剤中の総銀1モル当たり、少なくとも0.02モル/分の割合で乳剤に銀イオンを添加して、総銀の0.1～50モル%の量のハロゲン化銀エビタキシを堆積させる工程を含んでなる乳剤調製方法。

【0012】本発明の乳剤調製方法は、分光増感色素の添加を必要としない。このように、ハロゲン化銀固有の感度の分光領域に像様露光量を記録する用途の場合には、着色しない乳剤を調製できる。分光増感色素を本発明の乳剤に添加する場合は、その導入を化学増感が完了する後まで延期することができる。従って、分光増感色素を、化学増感時に通常遭遇する高い保持温度に曝す必要がない。

【0013】1つの反応容器内でホスト粒子調製とエビタキシャル堆積とを行うことによって、エビタキシ前にホスト粒子が劣化するのを避ける。使用した特定の工程が、予期しない優れた特性を示す輻射線感光性乳剤を生じることを見いだされた。部位ディレクターとして分光増感色素を用いる場合よりも色素減感レベルが低いことがわかった。さらに、顕微鏡粒子検査によって、エッジエビタキシに近接する高レベルの結晶格子転位が見られた。エッジ転位は、高臭化物（111）平板状粒子乳剤の画像形成感度を高めることが認められている（例えば、Black等の米国特許第5,709,988号明細書を参照されたい）。最後に、本発明の方法によって生成された乳剤は、特に、乳剤増感における偶発的な変動を受けた場合にも、堅牢であることがわかった。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、高臭化物（111）平板状粒子ホスト乳剤の反応容器での析出に始まり、さらに同一容器内で平板状粒子のエッジのところに高塩化物ハロゲン化銀エビタキシを堆積させる乳剤の調製方法に向けられている。エビタキシャル堆積は分光増感色素無しに生じる。

【0015】通常のバッチ式のシングルジェット又はダブルジェット析出技法を用いて、ホスト粒子平板状粒子乳剤を析出させることができる。このホスト粒子乳剤は、高臭化物（111）平板状粒子含有し、ハロゲン化銀エビタキシのホスト粒子の役割を果たす。本発明の好ましい形態では、ホスト粒子を通常の臭化銀（111）平板状粒子乳剤によって用意することができる。エビタキシが無いカメラ感度乳剤は、感度増加のために高臭化物粒子内のヨウ化物に普通は頼っているのに対して、粒子増感におけるエビタキシの役割は、画像形成感度を増

加させるためにヨウ化物を用いる必要性を除くことができることである。ヨウ化物を減らすか又は無くすと現像速度が速くなる。

【0016】ホスト平板状粒子内のヨウ化物は、青光吸収の増加及び／又はインターイメージ効果の増強に有用となることことができる。ヨウ化物をホスト粒子に導入すると、それは平板状粒子の主面全体に均一に分配される。さらに、ヨウ化物は粒子の表面領域内（即ち、粒子を形成する総銀の40%を占める表面付近にある粒子部分内）では7モル%未満に制限される。粒子の内部は、都合のよい通常の濃度のヨウ化物（最高で、銀量基準で一般的に40モル%であるヨウ化物の飽和限界まで）を含有することことができる。ヨウ化物をほとんど含有しないか、全く含有しない平板状粒子コアを形成し、その後、表面領域を堆積する前に、高ヨウ化物シェルを堆積させることが有利であることが多い。この形態では、最も高いヨウ化物濃度が、埋め込みシェル又はサブ表面シェルとしてホスト粒子内に出現する。多くの場合、ホスト平板状粒子の全体的なヨウ化物濃度は20モル%未満、典型的には10モル%未満である。

【0017】臭化銀及びヨウ臭化銀ホスト平板状粒子に加えて、ホスト平板状粒子に塩化物を導入することも可能である。塩化銀濃度は好ましくは、総銀に対して30モル%未満、最適には10モル%未満に限定される。塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀及び塩ヨウ臭化銀ホスト平板状粒子が考えられる。

【0018】ホスト高臭化物{111}平板状粒子乳剤を、上述の記載を満たすハロゲン化物を利用するために使用する又は改良した通常の技法によって、析出させることができる。代表的な技法には、以下の特許文献リストに記載されているものが含まれる：

【0019】[特許文献リストHT] 米国特許第4, 414, 310号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 425, 426号明細書(Abbott等)、米国特許第4, 434, 226号明細書(Wilqus等)、米国特許第4, 439, 520号明細書(Kofron等)、米国特許第4, 504, 570号明細書(Evans等)、米国特許第4, 647, 528号明細書(Yamada等)、米国特許第4, 672, 027号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 693, 964号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 685, 012号明細書(Sugimoto等)、米国特許第4, 672, 027号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 679, 745号明細書(Yamada等)、米国特許第4, 693, 964号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 713, 320号明細書(Maskasky)、米国特許第4, 722, 886号明細書(Nottorf)、米国特許第4, 755, 456号明細書(Sugimoto)、米国特許第4, 775, 617号明細書(Coda)、米国特許第4, 797, 354号明細書(Saitou等)、米国特許第4, 801, 522号明細書(Ellis

)、米国特許第4, 806, 461号明細書(Ikeda等)、米国特許第4, 835, 095号明細書(Ohashi等)、米国特許第4, 835, 322号明細書(Makino等)、米国特許第4, 914, 014号明細書(Daubendiek等)、米国特許第4, 962, 015号明細書(Aida等)、米国特許第4, 985, 350号明細書(Ikeda等)、米国特許第5, 147, 771号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 147, 772号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 147, 773号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 171, 659号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 210, 013号明細書(Tsaur等)、米国特許第5, 250, 403号明細書(Antoniades等)、米国特許第5, 272, 048号明細書(Kim等)、米国特許第5, 310, 644号明細書(Delton)、米国特許第5, 314, 793号明細書(Chang等)、米国特許第5, 334, 469号明細書(Sutton等)、米国特許第5, 334, 495号明細書(Black等)、米国特許第5, 358, 840号明細書(Chaffee等)、米国特許第5, 372, 927号明細書(Delton)、米国特許第5, 604, 085号(Maskasky)、米国特許第5, 604, 086号(Reed等)、米国特許第5, 620, 840号(Maskasky)、米国特許第5, 667, 955号(Maskasky)、米国特許第5, 691, 131号(Maskasky)、米国特許第5, 693, 459号(Maskasky)、米国特許第5, 723, 278号(Jaannathan等)、米国特許第5, 733, 718号(Maskasky)、米国特許第5, 736, 312号(Jaannathan等)、米国特許第5, 750, 326号(Antoniades等)、米国特許第5, 763, 151(Brust)、及び米国特許第5, 792, 602号(Maskasky等)。

【0020】考えられる高臭化物{111}平板状粒子乳剤は、{111}平板状粒子が総粒子投影面積の50%超、好ましくは70%超、最適には90%超を占める乳剤である。{111}平板状粒子が総粒子投影面積の実質的に全部(>97%)を占める高臭化物乳剤が、上記の特許文献リストHTに開示されており、これらが特に考えられる。この{111}平板状粒子は、好ましくは0.3 μ m未満、最も好ましくは0.2 μ m未満の平均厚を有する。0.07 μ m未満の厚みを有する平板状粒子が、総粒子投影面積の50%超を占める極薄型平板状粒子乳剤を用いることも特に考えられる。

【0021】青記録層ユニットにおける潜像形成を平板状粒子に頼る場合、平板状粒子は上述の厚み特性を有してもよい。しかし、粒子内の青光の吸収（即ち、固有の吸収）によって感度を高めるためには、最大0.50 μ mの厚みを有する平板状粒子が青記録層ユニットの総粒子投影面積の少なくとも50%を占めてもよいことがわかっていてる。

【0022】高臭化物{111}平板状粒子が、少なく

とも5、好ましくは8を超える平均アスペクト比を有するのが好ましい。平均アスペクト比は最大100、さらにはそれ以上の範囲になることができるが、典型的には、12～60の範囲である。潜像形成乳剤の平均ECDは一般的に10 μ m未満であり、低レベルの粒状度を維持するためには6 μ m未満の平均ECDが特に好ましい。

【0023】ホスト乳剤の粒子を水と解こう剤を含有する水性分散媒体中で析出させる。典型的な解こう剤濃度は、反応容器の乳剤の総質量に対して0.2～10%である。ホスト乳剤粒子の析出に通常の親水性コロイド解こう剤を用いることができる。ゼラチン解こう剤（即ち、ゼラチン及びゼラチン誘導体解こう剤）が好ましい。アセチル化及びフタル化ゼラチンが通常用いられるゼラチン誘導体である。乳剤解こう剤はリサーチディスクロージャー、389巻、1996年9月、アイテム38957、11、「ベヒクル、ベヒクル増量剤、ベヒクル状添加物及びベヒクル関連添加物」、A、「ゼラチン及び親水性コロイド解こう剤」に要約されている。

【0024】カチオン性デンプンを高臭化物（111）平板状粒子乳剤の解こう剤として用いることも考えられる。高臭化物（111）平板状粒子乳剤の解こう剤としてカチオン性デンプンを用いることは、Maskaskyの米国特許第5,604,085号、同5,620,840号、同5,667,955号、同5,691,131号、及び同5,733,718号明細書に教示されている。酸化されたカチオン性デンプンは、ゼラチン解こう剤よりも低い粘度を示すので有利である。このことは混合を容易にする。

【0025】本発明の方法に従ってエビタキシナル堆積を行うために、析出終了時の反応容器内の銀レベルは、分散媒体の銀0.05（好ましくは、0.1）～1.5モル/Lを占めることを企図する。圧倒的多数の乳剤析出がこの範囲の銀濃度を有する乳剤を生成するので、ホスト粒子乳剤の調整は通常必要とされない。析出した後に調整工程を追加するよりも、ホスト粒子乳剤の析出が起きている間に、銀濃度を指定した範囲内に調整することが好ましい。

【0026】高塩化物ハロゲン化銀エビタキシナル堆積をホスト乳剤粒子上に導入する工程は、pH3～8、好ましくはpH5～6に保持されたホスト粒子乳剤を用いて行われる。pH8はアルカリ側によった中性状態であるが、このpHではアンモニウムイオンにアンモニア（強力な粒子解こう剤）を放出させる程には高くない。

【0027】高塩化物ハロゲン化銀エビタキシナル堆積を導入する工程は通常のいずれのハロゲン化銀析出温度でも行うことができる。都合のよい好ましい範囲は、20～60℃である。上記の銀濃度、温度及びpH範囲内のホスト粒子乳剤に関して、1（好ましくは5）～40（好ましくは20）g/Agモルの量のゼラチン解こう剤を

加える。ゼラチンは好ましくは測定可能なレベルのメチオニン、最も好ましくは、1g当たり少なくとも12

（最適には、少なくとも30）マイクロモルのメチオニン含有する。測定不可能な低レベルのメチオニンを含有するいわゆる「酸化された」ゼラチンは、メチオニン含有ゼラチン解こう剤よりも大きく劣った解こう能力を示す（Maskaskyの米国特許第4,713,320号明細書を参照されたい）。

【0028】高レベルの解こう作用を確実にする目的のために、ゼラチン解こう剤を追加する。もちろん、析出される際に解こう剤は乳剤中に存在するが、これらは劣った解こう剤となる場合がある。さらに、高温で長時間にわたる析出では、析出時に存在する解こう剤の効率は悪くなる。

【0029】ゼラチン解こう剤を添加した後、塩化物イオンをホスト粒子乳剤に加える。反応容器内の塩化物イオン濃度は、乳剤1リットル当たり0.03～0.15モルの範囲となることが考えられる。塩化物イオンを可溶性塩、例えば、アルカリ、アルカリ土類又はアンモニウム塩化物の水溶液の形態で加えることができる。混合することによって、塩化物イオンは水性媒体中に均一に分配される。

【0030】次に、反応容器内の水性媒体中の臭化物イオン濃度を、高臭化物（111）平板状粒子乳剤析出の場合に用いられる濃度よりも上のレベルに高める。これにより、分散媒体中の理論量過剰の臭化物イオンを減らす。pBrを3.0～3.8の範囲に調整することが考えられる。

【0031】ホスト粒子のエッジに限定されたエビタキシナルのホスト平板状粒子を調製するために、粒子表面積1m²当たり5×10⁻³～1×10⁻¹モル（好ましくは、1×10⁻³～3×10⁻³モル）の濃度のヨウ化物イオンを、反応容器の分散媒体内に与える。このヨウ化物イオンは高臭化物（111）平板状粒子の主面に均一に吸着される。ヨウ化物イオンを均一に吸着させるには、吸着が起きる前に分散媒体内にヨウ化物イオンを均一に分配させる注意が必要である。これには反応容器内の分散媒体を攪拌する必要がある。急速攪拌を用いて、可溶性塩、例えば、アルカリ、アルカリ土類又はアンモニウムヨウ化物の形態のヨウ化物イオンを、分散媒体に添加することができる。これらの塩類は直ぐに溶解してヨウ化物イオンを放出する。上述の塩化物の添加と異なり、放出されたヨウ化物イオンは分散媒体内の粒子表面にすぐ吸着される。

【0032】反応容器内の均一なヨウ化物イオン分配、従って、高臭化物（111）平板状粒子の主面上の均一な吸着を確実にするためには、ヨウ化物イオン源物質が均一に分配された後、反応容器内にヨウ化物イオンを生成させてもよいことがわかる。Jagannathan等の米国特許第5,736,312号明細書には、ヨウ素酸塩（I

O, -)からのヨウ化物イオンの放出が教示されている。Maskaskyの米国特許第5, 858, 638号明細書には、ヨウ素(I₂)からのヨウ化物イオンの放出が教示されている。Takeda等の米国特許第5, 389, 508号明細書には、次式の化合物の形態でヨウ化物を反応容器に導入することが教示されている。(I) R-I (式中、Rは塩基又はヨウ化物イオン放出剤として作用する親核性剤、例えば、亜硫酸塩と反応してヨウ化物イオンを放出する、一価の有機性残基を表す)。

【0033】ホスト平板状粒子の主面へのヨウ化物吸着の後、乳剤の総銀量の1モル当たり少なくとも0.02 (好ましくは、0.04)モル/分の割合で乳剤に銀イオンを添加して、選択的に平板状粒子のエッジに高塩化物ハロゲン化銀エビタキシを堆積させる。特に好ましい形態では、このエビタキシを粒子のコーナーのところのエッジ部分に限定する。六方主面を有する高臭化物(111)平板状粒子を含有するホスト粒子乳剤では、高塩化物エビタキシを粒子の1~6個のコーナーに向けることができるが、平均して、一般的に2~5個のコーナーエビタキシ部位がホスト粒子に存在する。銀イオン添加の最大速度は、導入を行うための入手可能な装置によってのみ制限される。入手可能な装置ができるのであれば、いわゆる「ダンプ」添加(即ち、ほとんど瞬間的な添加速度)が考えられる。

【0034】一般的には、銀イオンを硝酸銀溶液として反応容器に導入する。総銀の少なくとも0.1モル%の量の銀イオンが考えられる。導入した銀は、高塩化物ハロゲン化銀エビタキシとして全てホスト粒子上に堆積する。銀導入と生じるエビタキシは総銀の最大50モル%の範囲になることができるが、好ましくは総銀の25モル%以下に限定される。銀導入と生じるエビタキシの最適範囲は、総銀の3~5モル%である。

【0035】導入する銀イオンのレベルが低いところでは、分散媒体内に前もって分配されている塩化物イオンがこの銀イオンと反応してエビタキシを形成する。導入する銀イオンのレベルが高いところでは、上述したような水性塩溶液の別個のジェットを介して塩化物イオンを同時に導入してもよい。前もって導入されている塩化物イオン全部と反応するのに要する過剰の銀を、塩化銀リップマン乳剤の形態で加えてもよい。平均粒径0.3μm未満のAgClが考えられる。微粒子の形態で塩化物イオンを添加する場合、解こう剤と一緒に混合すると均一に塩化物が分散媒体内に分配される。

【0036】銀イオンを塩化物イオンだけと一緒に導入して高塩化物ハロゲン化銀エビタキシを堆積を形成する場合、高塩化物ハロゲン化銀エビタキシは、エビタキシの銀量基準で90モル%超の塩化物を含有し、導入された少量のヨウ化物及び/又は臭化物イオンも反応容器内に存在する。全ての場合において、エビタキシを堆積の塩化物濃度は、エビタキシの銀量基準で50モル%

を超えるようになることが考えられる。

【0037】析出プロセス中何時でも粒子にドーバントを導入することができる。ホスト乳剤として有用な高臭化物(111)平板状粒子乳剤を開示する上述の特許明細書には、これらの粒子に配置することができる通常のドーバント選定が開示されている。あるいは、高塩化物ハロゲン化銀エビタキシ内に1種以上のドーバントを配置することもできる。高塩化物ハロゲン化銀エビタキシ内の写真に有用なドーバントの位置は、Olm等の米国特許第5, 503, 970号明細書に記載されている。高塩化物ハロゲン化銀エビタキシにドーバントを導入する簡単で且つ一般的な方法は、塩化銀リップマン粒子中にドーバントを組み込むことである。ドーバントを組み合わせると、各粒子内のドーバントの空間的な分離を維持することによって性能の向上が実現されることが多い。ホスト粒子に1種以上のドーバントを配置し、そして高塩化物ハロゲン化銀エビタキシにも1種以上のドーバントを配置することが考えられる。また、1種以上のドーバントをホスト粒子内で間隔を空けて配置することによって、ホスト粒子内のドーバントを離すことも考えられる。

【0038】エビタキシをホスト粒子上に堆積した後、都合のよい通常様式の写真要素又は放射線写真要素の用途のために、この乳剤をさらに調製することができる。通常、乳剤は析出プロセスの最後のところで反応容器から取り出され、洗浄される。本発明のプロセスでは、エビタキシが堆積された後洗浄する。乳剤洗浄技法は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、III。「乳剤洗浄」に記載されている。あるいは、可溶性塩類を、それが反応容器内に生成されたときに乳剤から取り除いてもよい。例えば、Mignotの米国特許第4, 334, 012号明細書には、析出時の限外濾過技法が教示されている。

【0039】高塩化物ハロゲン化銀エビタキシ追加は単独で、生じた平板状粒子乳剤の感度を大きく増加する。しかし、このハロゲン化銀エビタキシを、次の通常の化学増感及び分光増感と組み合わせると最大感度が実現される。銀塩エビタキシを有する高臭化物(111)平板状粒子乳剤を、リサーチディスクロージャー、389巻、1996年9月、アイテム38957、IV。「化学増感」に記載されているように化学増感するのが好ましい。ミドルカルコゲン(即ち、イオウ、セレン及びテルル)並びに貴金属(例えば、金)化学増感が好ましい。Kofron等の米国特許第4, 439, 520号明細書に記載されている増感が特に好ましい。

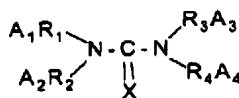
【0040】化学増感する特に好ましい方法は、ミドルカルコゲン(一般的に、イオウ)と組み合わせたイオウ含有熱成剤と貴金属(一般的に、金)化学増感剤との組み合わせを用いる。考えられるイオウ含有熱成剤には、Mc Brideの米国特許第3, 271, 157号明細書、Jones

sの米国特許第3,574,628号明細書及びRosencrants等の米国特許第3,737,313号明細書に具体的に記載されている様なチオエーテルが含まれる。好ましいイオウ含有増感剤は、Nietz等の米国特許第2,222,264号明細書、Lowe等の米国特許第2,448,534号明細書及びIllingsworthの米国特許第3,320,069号明細書に具体的に記載されているチオシアネート類である。好ましいクラスのミドルカルコゲン増感剤は、Herz等の米国特許第4,749,646号及び同4,810,626号明細書に開示されたタイプのテトラ置換されたミドルカルコゲン尿素である。好ましい化合物には、次式で表されるものが含まれる：

【0041】

【化1】

(II)



(式中、Xはイオウ、セレンもしくはテルルであり；R * 20

(III) $AuL_2 \cdot X^-$ 又は

(式中、Lはメソイオン化合物であり；Xはアニオンであり；そして L^+ はルイス酸供与体である)。

【0044】本発明の乳剤は、エビタキシを有する通常の高臭化物(111)平板状粒子乳剤よりも分光増感色素によって減感を受けることが少ないことが見いだされた。乳剤をハロゲン化銀の固有感度のその分光領域外の光、例えば、緑又は赤光に対して暴露しようとする場合、分光増感色素無しに緑光又は赤光に露光すると、この乳剤は測定可能な感度をほとんど又は全く示さない。粒子表面に緑又は赤光吸収性分光増感色素を吸着させると、この分光領域の乳剤の感度が劇的に増加する。しかし、このことは色素がこの乳剤を減感しなかったことを意味するものではない。分光増感色素を有しても有していなくても固有の感度の分光領域(例えば、近紫外)の乳剤感度を比較すると、この乳剤の固有感度は分光増感色素を添加することにより低下していることが多い。この固有感度の低下は、分光増感の分光領域における潜在的に利用可能な感度増加の全てが達成されていないことも示している。驚くことに、本発明の乳剤は固有の感度と分光増感の分光領域の双方において、より低い色素減感とより高い感度を示す。

【0045】本発明の実施では、分光増感化学増感の後に行われるのが好ましい。ハロゲン化銀エビタキシの形成が完了する前の分光増感は考えられない。有用な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、V、「分光増感及び減感」、A、「増感色素」に記載されている。

【0046】上述した特徴以外に、本発明の方法によって調製される乳剤は、都合のよい従来の形態を取ること

*₁、R₁、R₂及びR₃の各々は独立してアルキレン、シクロアルキレン、アルカリーレン、アラルキレン又は複素環式アリーレン基を表すか、結合する窒素原子と一緒にあって、R₁とR₂又はR₂とR₃は、5〜7員複素環を完成することができ；そしてA₁、A₂、A₃及びA₄の各々は独立して水素又は酸基を含んでなる基を表すことができるが、A₁、R₁〜A₄、R₄の少なくとも一つは、炭素数1〜6の炭素鎖を介して尿素の窒素に結合される酸基を含有する)。

10 【0042】Xは、好ましくはイオウであり、A₁、R₁〜A₄、R₄は、好ましくはメチル又はカルボキシメチル(但し、カルボキシ基は酸形態でも塩形態でもよい)である。特に好ましいテトラ置換されたチオ尿素増感剤は、1,3-ジカルボキシメチル-1,3-ジメチルチオ尿素である。

【0043】好ましい金増感剤は、Deatonの米国特許第5,049,485号明細書に開示されている金(I)化合物である。これらの化合物には、下式で表される化合物が含まれる：

$AuL(L^+)^+X^-$

ができ、現像可能な潜像を形成する用途の写真及び放射線写真要素に導入することができる。前述の特許文献リストHTに引用した特許明細書は全て、本発明の乳剤及びその用途に適合する乳剤及び画像形成要素特徴を開示する。他の通常の画像形成要素の特徴(添加物及び支持体要素を含む)並びに通常の露光及び処理は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957に記載されている。

30 【0047】

【実施例】比較例A1

この比較例は、Maskaskyの米国特許第4,435,501号明細書、例3Bに記載されている手順を繰り返した。ホスト粒子が析出されそして洗浄された後、有機部位ディレクターを用いずに、エビタキシャル堆積を析出させた。

【0048】ホスト臭化銀(111)平板状粒子乳剤の調製：6Lの反応容器を、水1958.9g、アルカリ処理ゼラチン30.0g(1.5質量%)、臭化ナトリウム15.02g(0.073モル/L)からなる水溶液で充たした。80℃で十分に攪拌しながら、0.05M硝酸銀を48.5mL/分で添加し、0.3M臭化ナトリウム溶液を用いて臭化物過剰に一定に維持した。そして0.05M硝酸銀溶液を4分かけて48.5mL/分から145.5mL/分に直線的に増加する流量で加え、3.0M臭化ナトリウム溶液を用いて臭化物過剰に一定に維持した。

【0049】その後1.5M硝酸銀溶液を25分かけて7mL/分から100mL/分に直線的に増加する流量で加え、1.5M臭化ナトリウム溶液を用いて臭化物過

剰に一定に維持した。その後1.5M硝酸銀溶液を100mL/分で6.6分間加え、1.5M臭化ナトリウム溶液を用いて過剰の臭化物レベルを一定に維持した。フタル化ゼラチン212gを加え、この乳剤を40℃まで冷却し、YutzyとRussellの米国特許第2,614,929号明細書の凝集プロセスで洗浄した。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD3.77μm及び平均粒子厚0.105μmを有した。

【0050】エビタキシャル堆積を次のように析出させた：上述の平板状粒子4モルを十分に攪拌しながら40℃で溶解した。その後、0.04Mヨウ化カリウム溶液を5mL/分で10分間添加した。この乳剤のサンプルを0.04モル採り、5000rpmで10分間遠心分離した。上澄みを除去し、この乳剤を0.0185M塩化ナトリウム溶液に再分散させた。40℃で十分に攪拌しながら、0.5M硝酸銀溶液及び0.55M塩化ナトリウム溶液を、5mL/分で4分間ダブルジェットで添加した。

【0051】得られた乳剤は、4つ以上の粒子コーナーにエビタキシャル堆積を有する粒子42%を有する平板状粒子を含んでなっていた。総粒子集団の30%は6つの粒子コーナーにエビタキシを有していた。ほとんどのエビタキシ接合部において少なくとも1つの転位が認識できた。

【0052】比較例A2

この比較例は、ホスト臭化銀(111)平板状粒子乳剤を、通常の限外濾過法を用いて洗浄した同様の平均粒径の単分散平板状乳剤と置き換えた以外は、Maskaskyの米国特許第4,435,501号明細書、例3Bに記載されている手順を繰り返した。

【0053】ホスト臭化銀(111)平板状乳剤の調製：18Lの反応容器を、水4460.4g、アルカリ処理低メチオンゼラチン2.52g(0.56g/L)、臭化ナトリウム5.56g(1.235g/L)、Pluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液1.56g、及び4.0M硝酸17.7gからなる水溶液で充たした。45℃で十分に攪拌しながら、0.35M硝酸銀溶液を1分かけて35.0mL添加し、次いで1分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウムを1分かけて28.0mL添加した。その後、温度を9分かけて60℃に上げた。この温度上昇の8分後、3.74M硫酸アンモニウム溶液を49.21g加えた。温度上昇が完了したところで、2.5M水酸化ナトリウム125.04gを加え、この溶液を9分間保持した。保持後、アルカリ処理低メチオンゼラチン150.0g、クエン酸30.26g、2.5M水酸化ナトリウム87.68g、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.26gからなる1.5L溶液を加え、3分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウム61.6mLを2.67分かけて加え、そ

の後0.5分間保持した。

【0054】その後0.35M硝酸銀溶液を10.4分かけて14.5mL/分から60mL/分に直線的に増加する流量で加えた。その後1分間保持した。その後0.35M硝酸銀溶液の直線的増加流量を15.8分かけて60.0mL/分から85.0mL/分に継続し、3.0M臭化ナトリウム溶液を約7.8~11.0mL/分加えて、一定の過剰のハロゲン化物レベルに維持した。その後3.0M臭化ナトリウム溶液を13.9mL/分で2分間加え過剰のハロゲン化物レベルに調節した。その後、3.0M硝酸銀溶液を71.24分かけて9.9mL/分から54.0mL/分に直線的に増加する流量で加え、同時に3.0M臭化ナトリウム溶液を約10.6mLから55.9mL/分にかけて、過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、3.0M硝酸銀添加を54.0mL/分で13.72分間継続し、3.0M臭化ナトリウムを添加して過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、20分かけて温度を40℃まで上げた。この乳剤を洗浄し限外濾過で濃縮した。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD4.4μm及び平均粒子厚0.10μmを有した。

【0055】エビタキシャル堆積を次のように析出させた：上述の平板状粒子0.4モルを十分に攪拌しながら40℃で溶解した。その後、0.04Mヨウ化カリウム溶液を5mL/分で10分間添加した。この乳剤のサンプルを0.04モル採り、5000rpmで10分間遠心分離した。上澄みを除去し、この乳剤を0.0185M塩化ナトリウム溶液に再分散させた。40℃で十分に攪拌しながら、0.5M硝酸銀溶液及び0.55M塩化ナトリウム溶液を、5mL/分で4分間ダブルジェットで添加した。得られた乳剤は高臭化物(111)平板状粒子を含んでなっていた。粒子の約3%は、4つ以上の粒子コーナーにエビタキシャル堆積を有し、6つのコーナー全部にエビタキシ堆積を有していたのは僅か1%であった。

【0056】比較例A3

この例は、単分散平板状乳剤を洗浄し、そしてYutzyとRussellの米国特許第2,614,929号明細書の手順に従って濃縮した。ホスト臭化銀(111)平板状粒子乳剤を、通常の限外濾過法を用いて洗浄した同様の平均粒径の単分散平板状乳剤と置き換えた以外は、Maskaskyの米国特許第4,435,501号明細書、例3Bに記載されている手順を繰り返した。しかし、ホスト析出と洗浄プロセスの後には、有機部位ディレクターを用いなくて、エビタキシャル堆積を析出させた。

【0057】析出の最後にフタル化ゼラチン676gを加えた以外は、この乳剤を比較例A1と同じように調製し、一連のpH調節と再分散を行って硝酸塩を除去し、YutzyとRussellの米国特許第2,614,929号明

細書に記載されているようにこの乳剤を濃縮した。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD 4.7 μm 及び平均粒子厚0.097 μm を有した。得られた乳剤は、臭化銀(111)平板状粒子を含んでなっていた。平板状粒子の67%は、4つ以上の粒子コーナーにエビタキシャル堆積を有していた。総粒子集団の37%は6つ以上の粒子コーナーにエビタキシを有していた。透過電子顕微鏡によると、ほとんどのエビタキシ接合部は1つ以上の認識できる転位を有していた。

【0058】比較例B

この例は、通常の析出の後、部位ディレクターとして分光増感色素を用いる分光化学増感時にエビタキシャル堆積を析出させた。

【0059】十分に攪拌している反応容器を、アルカリ処理低メチオンゼラチン0.5g、臭化ナトリウム0.6267g/L、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.032g/Lを含有する水溶液で充たした。温度を30℃に調節し、4.0M硝酸を用いてpHを1.80に調節した。その後、0.5M硝酸銀溶液と0.54M臭化ナトリウム溶液を、総銀量の0.08%を占める、モル添加流量で1分間同時に加えた。その後、1.0M臭化ナトリウムを添加し、0.022モル/Lだけハロゲン化物を過剰に高めた。その後温度を15分かけて60℃に上げた。この溶液を9分間保持した。アルカリ処理低メチオンゼラチン66.7g/Lを加えて、28.4%容量を増加し、2.5M水酸化ナトリウム溶液でpHを5.5に調節した。

【0060】0.5M硝酸銀及び0.54M臭化ナトリウムの溶液を、核生成流量の9.4%で20分間添加し、総銀量の更なる1.5%を加えた。臭化物塩溶液を変えて一定の過剰のハロゲン化物を維持した。2.75M硝酸銀溶液及び2.79M臭化ナトリウムと0.279M塩化ナトリウムを含有する塩溶液を、総銀量のさらなる35%を占める直線的に増加させた流量で添加した。そして、これらの溶液をさらに31分間一定流量で添加し、析出を完了した。再度臭化物塩溶液を一定の過剰のハロゲン化物レベルを維持するように変えた。この乳剤を洗浄し、限外濾過で濃縮し、そして追加の骨ゼラチンを40g/モルの濃度まで加えた。得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は電子顕微鏡の画像分析による平均粒子ECD 3.7 μm 及び比表面積測定から決定した平均粒子厚0.08 μm を有した。

【0061】エビタキシャル堆積を次のように析出させた：上述の乳剤の試料0.15モルを40℃で十分に攪拌した反応容器に加えた。0.05M硝酸銀溶液を用いて乳剤のpBrを4.05に調節した。2.66mLの3.764M塩化ナトリウムを加え、次いでヨウ化銀リッブマン乳剤0.0064モルを加えた。その後0.5M硝酸銀と0.5M臭化ナトリウムの釣り合いをとった

モル添加を行い、銀量の更なる0.0025Mを加えた。そして予備混合した6%骨ゼラチンを含有するゼラチン分散物として、0.585ミリモルの赤光吸収性色素A[アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンヒドロキシド]と、0.146ミリモルの赤光吸収性増感色素B[アンヒドロ-9-5',6'-ジメトキシ-5-フェニル-3'-(3-スルホプロピル)-3-(3-スルホプロピル)オキソチアカルボシアニンヒドロキシド]を添加した。その後20分間保持した。そして反応容器に2.23mLの3.764M塩化ナトリウム、23.14mLの0.5M臭化ナトリウム及び1mg/Lのカリウムヘキサシアノルテネート7.44mLを加えた。そしてさらにヨウ化銀リッブマン粒子0.8モルを加え、次いで1.67分かけて0.5Mの硝酸銀を38.4mL加えた。

【0062】平板状粒子の少なくとも75%がそのコーナーに4つ以上エビタキシャル堆積を有する臭化銀(111)平板状粒子乳剤が提供されたが、エビタキシとホスト粒子の接合部での転位は、エビタキシャル接合の僅か約4%しか見られなかった。

【0063】例C

この例は、粒子コーナーへの非常に均一な塩臭化銀エビタキシャル堆積を導入する0.75モル%のヨウ化物を添加した大型低分散度臭化銀(111)平板状粒子の析出を具体的に説明する。エビタキシャル堆積は洗浄又は増感プロセスの前に、有機部位ディレクターを用いないで、正常な析出中に行われる。

【0064】18Lの反応容器を、水4460.4g、アルカリ処理低メチオンゼラチン2.52g(0.56g/L)、臭化ナトリウム5.56g(1.235g/L)、Pluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液1.56g、及び4.0M硝酸17.7gからなる水溶液で充たした。45℃で十分に攪拌しながら、0.35M硝酸銀溶液を1分かけて35.0mL添加し、次いで1分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウムを1分かけて28.0mL添加した。その後、温度を9分かけて60℃に上げた。この温度上昇の8分後、3.74M硫酸アンモニウム溶液を49.21g加えた。温度上昇が完了したところで、2.5M水酸化ナトリウム125.04gを加え、この溶液を9分間保持した。保持後、アルカリ処理低メチオンゼラチン150.0g、クエン酸30.26g、2.5M水酸化ナトリウム87.68g、及びPluronic 31R1界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.26gからなる1.5L溶液を加え、3分間保持した。保持後、3.0M臭化ナトリウム61.6mLを2.67分かけて加え、その後0.5分間保持した。

【0065】その後0.35M硝酸銀溶液を10.4分かけて14.5mL/分から60mL/分に直線的に増

10

20

30

40

50

加する流量で加えた。その後1分間保持した。その後0.35M硝酸銀溶液の直線的増加流量を15.8分かけて60.0mL/分から85.0mL/分に継続し、3.0M臭化ナトリウム溶液を約7.8~11.0mL/分加えて、一定の過剰のハロゲン化物レベルに維持した。その後3.0M臭化ナトリウム溶液を13.9mL/分で2分間加え過剰のハロゲン化物レベルに調節した。その後、3.0M硝酸銀溶液を71.24分かけて9.9mL/分から54.0mL/分に直線的に増加する流量で加え、同時に3.0M臭化ナトリウム溶液を約10.6mLから55.9mL/分に上げて、過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、3.0M硝酸銀添加を64.0mL/分で13.72分間継続し、3.0M臭化ナトリウムを添加して過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、10分保持し、ゼラチン35%を含有する水溶液272.7g加えて分散させた。

【0066】その後、20分かけて温度を40℃まで上げ、次いで3.674M塩化ナトリウム溶液364.2*

表1

例	粒径及び厚み	洗浄方法	4つ以上エビタキシを有する粒子の割合(%)	6つエビタキシを有する粒子の割合(%)
A1 (比較)	3.8×0.1 μm	Iso	42	30
A2 (比較)	4.4×0.1 μm	UP	3	1
A3 (比較)	4.7×0.1 μm	Iso	67	37
C (本発明)	4.2×0.11 μm	UP	84	69

Iso - Yutzy と Russell の米国特許第2,614,929号明細書記載の洗浄方法

UP - 限外ろ過を用いる洗浄

【0069】例D

この例は、粒子コーナーへの非常に均一な高塩化物エビタキシアル堆積を導入する銀量基準で0.75モル%のヨウ化物を添加した中型低分散度臭化銀(111)平板状粒子の析出を具体的に説明する。エビタキシアル堆積は洗浄又は増感プロセスの前に、有機部位ディレクターを用いなくて、正常な析出中に行われる。

【0070】18Lの反応容器を、水4458.9g、アルカリ処理低メチオニンゼラチン4.50g(1.0g/L)、臭化ナトリウム5.56g(1.235g/L)、Pluronic 31R1 界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液1.56g(核生成において用いる総銀量に対して61.9質量%)、及び4.0M硝酸18.5gからなる水溶液で充たした。45℃で十分に攪拌しながら、0.50M硝酸銀溶液を1分かけて35.0mL(硝酸銀5.53g)添加し、次いで1分間保持した。保持後、3.5M臭化ナトリウムを1分かけて25.5mL(臭化ナトリウム9.18g)添加し、再度1分間保持した。その後、温度を9分かけて60℃に上げた。この温度上昇の7分後、3.74M硫酸アンモニウム溶

* 9gを1分間保持している間に添加した。そして3.0M硝酸銀を40mL/分で3分間添加し、次に0.26Mヨウ化カリウム溶液を33.5mL/分で10分間添加した。3.5g/Lのカリウムヘキサシアノルテネート溶液24.45gを1分かけて加えた。その後1分かけて3.0Mの硝酸銀を233.3mL加えた。そして追加の塩化ナトリウムを添加し、この乳剤を洗浄して限外濾過で濃縮し、その後保存のために骨ゼラチン222gを添加した。

【0067】得られた臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD4.15μm及び平均粒子厚0.114μmを有した。平板上粒子集団の合計で84%が粒子コーナー上に4つ以上の高塩化物エビタキシを示す。平板状粒子集団全体の約70%が、粒子当たり6つのエビタキシアル堆積を示した。エビタキシアル接合部の約60%に1つ以上の転位が見られた。

【0068】粒子特性を表1に示す。

【表1】

液を49.13g加えた。温度上昇が完了したところで、2.5M水酸化ナトリウム125.2gを加え、この溶液を9分間保持した。保持後、アルカリ処理低メチオニンゼラチン150.1g、クエン酸30.29g、2.5M水酸化ナトリウム87.59g、及びPluronic 31R1 界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.26gからなる1.5L溶液を加え、3分間保持した。保持後、3.5M臭化ナトリウム58mLを4分かけて加え、その後2分間保持した。

【0071】その後0.50M硝酸銀溶液を10.4分かけて14.5mL/分から60mL/分に直線的に増加する流量で加えた。その後1分間保持した。その後0.5M硝酸銀溶液の直線的増加流量を15.8分かけて60.1mL/分から85.1mL/分に継続し、3.5M臭化ナトリウム溶液を約9.2~13.0mL/分加えて、一定の過剰のハロゲン化物レベルに維持した。その後、3.5M硝酸銀溶液を71.24分かけて12.4mL/分から67.5mL/分に直線的に増加する流量で加え、同時に3.5M臭化ナトリウム溶液を約12.9mLから68.8mL/分に上げて、過剰の

ハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、3.5 M硝酸銀添加を67.6 mL/分で13.72分間継続し、3.5 M臭化ナトリウムを添加して過剰のハロゲン化物レベルを一定に維持した。その後、10分保持し、ゼラチン35%を含有する水溶液272.7 g加えて溶解させた。

【0072】その後、20分かけて温度を40℃まで上げ、次いで3.674 M塩化ナトリウム溶液380.26 gを1分間保持している間に添加した。そして3.5 M硝酸銀を50 mL/分で3分間添加し、次に0.38 Mヨウ化カリウム溶液を30.5 mL/分で10分間添加した。3.5 g/Lのカリウムヘキサシアノルテネート溶液33.82 gを1分かけて加えた。その後1分かけて3.5 Mの硝酸銀を262.1 mL加えた。そして追加の塩化ナトリウムを添加し、この乳剤を洗浄して限外濾過で濃縮し、その後保存のために骨ゼラチン385 gを添加した。

【0073】得られた臭化銀{111}平板状粒子乳剤は平均粒子ECD2.5 μm及び平均粒子厚0.122 μmを有した。この粒子集団は、粒子コーナー上の4つ以上に形成された高塩化物エビタキシを有する{111}平板状粒子72%を含んでなっていた。総粒子集団の約50%は、6つのコーナーエビタキシ部位を有する{111}平板状粒子を含んでなっていた。エビタキシシャル接合部の少なくとも50%に1つ以上の転位が見られた。

【0074】例E

この例は、有機部位ディレクターを用いなくて、正常な析出中に形成される非常に均一な高塩臭物エビタキシシャル堆積を導入する、銀量基準で1.2モル%のヨウ化物を有する大型の薄型臭化銀{111}平板状粒子の例である。この例では、エビタキシシャル堆積は平板状粒子の主面の粒子コーナーにある。

【0075】18 Lの反応容器を、水5950 g、アルカリ処理低メチオニンゼラチン3.0 g (0.5 g/L)、臭化ナトリウム3.76 g (1.235 g/L)、Pluronic 31R1 界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.42 g (核生成において用いる総銀量に対して61.9質量%)、及び4.0 M硝酸18.5 gからなる水溶液で充たした。30℃で十分に攪拌しながら、0.35 M硝酸銀溶液14.3 mLと0.35 M臭化ナトリウム溶液14.3 mLとを1分かけて添加し、次いで30秒間保持した。保持後、1.679 M臭化ナトリウムを30秒かけて68.5 mL添加した。その後、温度を18分かけて60℃に上げた。保持後、アルカリ処理低メチオニンゼラチン100 g、及びPluronic 31R1 界面活性剤の70.8質量%メタノール溶液0.10 gを含有する1.5 L溶液を加え、2分間保持した。そして2分保持している間に、2.5 M水酸化ナトリウム49.44 gを加えた。

【0076】保持後0.35 M硝酸銀溶液を15分かけて14.5 mL/分から57.1 mL/分に直線的に増加する流量で加え、0.35 M臭化ナトリウム溶液を用いて一定の過剰の臭化物を維持した。その後1.6 M硝酸銀溶液を70分かけて12.3 mL/分から69.9 mL/分に直線的に加速された流量で加え、1.679 M臭化ナトリウム溶液を用いて一定の過剰の臭化物を維持した。その後、1.6 M硝酸銀溶液を20分かけて69.9 mL/分の一定流量で加え、1.679 M臭化ナトリウム溶液を用いて、過剰の臭化物レベルをコントロールした。その後、10分保持し、ゼラチン35%を含有する水溶液272.7 g加えて溶解させた。

【0077】その後、20分かけて温度を40℃まで上げ、次いで3.674 M塩化ナトリウム溶液380.26 gを1分間保持している間に添加した。そして3.5 M硝酸銀を50 mL/分で3分間添加し、次に0.38 Mヨウ化カリウム溶液を25 mL/分で10分間添加した。3.5 g/Lのカリウムヘキサシアノルテネート溶液16.9 gを1分かけて加えた。その後30秒かけて3.5 Mの硝酸銀を262.1 mL加えた。そして追加の塩化ナトリウムを添加し、この乳剤を洗浄して限外濾過で濃縮し、その後保存のために骨ゼラチン385 gを添加した。

【0078】得られた臭化銀{111}平板状粒子乳剤は平均粒子ECD3.6 μm及び平均粒子厚0.08 μmを有した。粒子集団の約75%が、粒子の主面の隣接する4つ以上の粒子コーナー位置に限定された高塩化物エビタキシを有する{111}平板状粒子を含んでなっていた。エビタキシシャル接合部の少なくとも50%に近接して転位が見られた。

【0079】例F

この例は、粒子コーナーに限定された非常に均一な高塩化物エビタキシシャル堆積を有する低分散度臭ヨウ化銀{111}平板状粒子の析出を具体的に説明する。ホスト粒子のヨウ化物(エビタキシ導入には頼らない)以外は、ヨウ化物を銀量基準で0.75%でホスト粒子形成後に加えて、洗浄又は増感プロセスの前の正常な析出中にエビタキシ堆積を導入する。有機部位ディレクターは用いなかった。

【0080】次のように変えた以外は例Dと同じようにこの乳剤を析出させた。0.5 M硝酸銀の初期流量を48 mL/分に減らした。0.7 Mヨウ化カリウム溶液の添加を、総ホスト銀の30%が導入された後開始して、総ホスト銀の52.5%が導入された後終了させて、銀量基準で10モル%の内部局在ヨウ化物濃度を形成した。また、0.38 Mヨウ化カリウム溶液の代わりに0.7 Mヨウ化カリウム溶液を添加して、エビタキシシャル堆積を導入した。

【0081】得られたヨウ臭化銀{111}平板状粒子乳剤は平均粒子ECD3.08 μm及び平均粒子厚0.

152 μm を有した。粒子集団の約75%以上が、4つ以上の粒子コーナーに限定された高塩化物エビタキシを有する(111)平板状粒子を含んでなっていた。

【0082】例G

この例は、粒子コーナーに限定された非常に均一な高塩化物エビタキシ堆積を有する低分散度臭ヨウ化銀

(111)平板状粒子の析出を具体的に説明する。ホスト粒子のヨウ化物(エビタキシ導入には頼らない)以外は、ヨウ化物を銀量基準で0.75%でホスト粒子形成後に加えて、洗浄又は増感プロセスの前の正常な析出中にエビタキシ堆積を導入する。有機部位ディレクターは用いなかった。

【0083】次のように変えた以外は例Dと同じようにこの乳剤を析出させた。0.5M硝酸銀の初期流量を48mL/分に減らした。0.38Mヨウ化カリウム溶液を、銀量基準で2.65モル%の局在ヨウ化物濃度を生成する流量で第二及び第三成長セグメント(銀添加の5~90モル%)中に添加した。

【0084】得られたヨウ臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD1.5 μm 及び平均粒子厚0.294 μm を有した。平板状粒子集団の少なくとも50%が、4つ以上のホスト粒子コーナーに限定された高塩化物エビタキシを有する平板状粒子を含んでなっていた。

【0085】例H

この例は、ヨウ化銀リップマン粒子をホスト平板状粒子に導入するヨウ化物源として用いた点で例Gと異なる。次のように変えた以外は例Dと同じようにこの乳剤を析出させた。0.5M硝酸銀の初期流量を48mL/分に減らした。第二及び第三成長セグメント(銀添加の5~90モル%)中に、ヨウ化銀リップマン乳剤の追加の流れを、銀量基準で2.65モル%の局在ヨウ化物濃度を生成する流量で添加した。

【0086】得られたヨウ臭化銀(111)平板状粒子乳剤は平均粒子ECD1.46 μm 及び平均粒子厚0. *

*312 μm を有した。平板状粒子集団の少なくとも50%が、4つ以上の粒子コーナーに限定された高塩化物エビタキシを有する粒子を含んでなっていた。

【0087】本発明の他の好ましい態様を請求項との関連において、次に記載する。

(態様1)工程(1)で用意された乳剤が、分散媒体の銀0.1~1.5モル/Lを占める請求項1に記載の調製方法。

(態様2)工程(d)~(h)をとおして維持されるpHが5~6の範囲である請求項1もしくは態様1に記載の調製方法。

(態様3)前記ゼラチン解こう剤が、1g当たり少なくとも30 μmol のメチオニンを含有する請求項1、態様1又は態様2のいずれか一つに記載の調製方法。

【0088】(態様4)工程(d)で加えるゼラチン解こう剤を、5~20g/Agモルの量で導入する請求項1もしくは態様1~3のいずれか一つに記載の調製方法。

(態様5)ヨウ化物イオンが粒子表面面積1m²当たり $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの濃度で前記平板状粒子の主面に吸着される請求項1もしくは態様1~4のいずれか一つに記載の調製方法。

(態様6)工程(h)で添加される銀イオンが、前記乳剤の総銀量の1モル当たり0.04~0.2モル/分の速度で添加される請求項1もしくは態様1~5のいずれか一つに記載の調製方法。

(態様7)前記乳剤が、工程(d)~(h)の間20~60℃の範囲の温度に維持される請求項1もしくは態様1~6のいずれか一つに記載の調製方法。

【0089】本発明をその好ましい特定の態様を引用して詳細に記載したが、本発明の精神及び範囲内で種々の変更及び改造が可能であることは、理解されるであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 C 1/035

G 0 3 C 1/035

B

(72)発明者 マーク アール. ミス

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14227,
チークトワガ, エッジブルック エステーツ 64

(72)発明者 ドナルド エル. ブラック

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, ハイタワー ウエイ 803

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-319018

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

(21)Application number : 08-159016

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : MURO SUKETSUGU

SHIRAI HIDEYUKI

UEDA FUMINORI

SUGA YOICHI

IHAMA MIKIO

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver halide emulsion having an excellent sensitivity/graininess ratio and adaptability for rapid processes by preparing specified core/shell planer particles in such a manner that the amt. of AgCl in the shell is higher than the average AgCl in the core.

SOLUTION: This emulsion contains planer particles having (111) principal faces parallel to each other, and is preferably a silver halide emulsion in which $\geq 50\%$ of the whole projected area of particles belongs to planer particles having ≥ 2 aspect ratio. The planer particle has (111) principal faces parallel to each other and side faces connecting the principal faces. In the core/shell planer particle having (111) principal faces, the AgCl amt. in the shell is higher than the average AgCl amt. in the core and the proportion of (111) faces of the side faces is $\leq 90\%$ of the whole side faces. Namely, $< 90\%$ of the side faces which connect the (111) principal faces facing each other consist of (111) faces so that crystallographic faces except for (111) faces are present by $> 10\%$ of the whole side faces.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-319018

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/035			G 0 3 C 1/035	G C H K

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-159016

(22) 出願日 平成8年(1996)5月30日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 室 祐継

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 白井 英行

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 植田 文教

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57) 【要約】

【課題】 感度／粒状比、ならびに迅速処理適性に優れたハロゲン化銀写真乳剤を提供する。

【解決手段】 (111) 主平面を有するコア／シェル型平板粒子であって、シェルのA g C l含量がコアの平均A g C l含量よりも高く、かつ、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下であることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (111)主平面を有するコア/シェル型平板粒子であって、シェルのAgCl含量がコアの平均AgCl含量よりも高く、かつ、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下であることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。本発明は特に平板粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤に関するものであり、さらに詳しくは、迅速処理に適したハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】撮影用ハロゲン化銀写真感光材料では、感度/粒状比の点で通常沃臭化銀が使用されている。近年、写真分野においても迅速性が要求されるようになり、ミニラボが主要スポットに設置されるようになってきた。一方、鑑賞用写真感光材料においては迅速性の観点から早くから塩化銀写真乳剤が実用化されている。従来から、沃化銀は現像を抑制することが知られており、これにより粒状性が良化しており、粒状性と迅速性は相反するものと思われてきた。塩化銀は現像を促進させることが知られているが、感度/粒状比の点で好ましくなく、撮影用写真感光材料においては実用化に至っていない。

【0003】さらに、省資源の観点からは、低銀化の要請があり、現像銀量/塗布銀量比の高い乳剤の開発が望まれている。塩化銀含有ハロゲン化銀乳剤は、高い現像銀量/塗布銀量比を有することが知られているが、感度/粒状比の点で好ましくなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度/粒状比、ならびに迅速処理適性に優れたハロゲン化銀写真乳剤を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は塩化銀含有ハロゲン化銀粒子を以下のようにコントロールすることにより達成することができた。

【0006】すなわち、(111)主平面を有するコア/シェル型平板粒子であって、シェルのAgCl含量がコアの平均AgCl含量よりも高く、かつ、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下であることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の乳剤は、平行な主平面が(111)面である平板粒子を含有する乳剤である。好ましくはアスペクト比2以上の平板粒子により全投影面積の50%以上が占め

られるハロゲン化銀写真乳剤である。ここで平板粒子とは平行な対向する(111)主平面と該主平面を連結する側面からなる。

【0008】該(111)主平面の間には少なくとも1枚の双晶面が入っており、通常は2枚の双晶面が観察される。この2枚の双晶面の間隔は米国特許第5,219,720号に記載のように0.012 μ m未満にすることが可能であり、さらには特開平5-249585号に記載のように(111)主平面間の距離を該双晶面間隔で割った値を15以上にすることも可能である。本発明の乳剤はアスペクト比が2以上の平板粒子により全投影面積の50%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上が占められる。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は上から見た時に、通常六角形、三角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の相当直径を厚みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は六角形の比率が高い程好ましく、また、六角形の各隣接する辺の長さの比は1:2以下であることが好ましい。本発明の効果はアスペクト比が高い程、著しい効果が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上が好ましくはアスペクト比5以上、特に好ましくはアスペクト比6以上の粒子で占められる。アスペクト比があまり大きくなりすぎると、粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は20以下が好ましい。

【0009】粒子サイズ分布の変動係数は20%以下が好ましく特に15%以下が好ましい。本発明の乳剤は塩臭化銀粒子よりなる。沃化銀を含んでも良いが好ましくは沃化銀含有率は3モル%以下、より好ましくは1モル%以下もしくは0モル%である。塩化銀含有率は5モル%以上50モル%以下が好ましく、特に10モル%以上30モル%以下が好ましい。粒子間の塩化銀含有量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。

【0010】本発明の平板粒子はAgCl含量についてコア/シェル型の構造である。ここでシェルとは平板粒子の最外層を意味し、コアはシェルの内側の層を意味する。従ってコアはさらに構造をもつことができる。すなわちコアを2重、3重もしくは4重構造以上にして、シェルを設けることができる。本発明においてコアとシェルは、ハロゲン化銀粒子の調製の時間序列に対応している。各調製工程はこの順に連続的に行なわれても良く、各工程間もしくは工程内で水洗ならびに分散工程を行っても良い。すなわちコアを調製後、水洗ならびに分散を行ない、該コア粒子乳剤を種乳剤としてシェルを設けても良い。

【0011】本発明における平板粒子のコアの比率は好

ましくは全銀量に対して50モル%以上90モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が0モル%以上10モル%以下である。さらに好ましくはコアの比率は全銀量に対して70モル%以上80モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が0モル%以上5モル%以下である。コアの塩化銀の分布については均一でも不均一でも良い。コアの調製は種々の方法によって可能である。

【0012】例えば、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleve, Photography Theory and Practice (1930)), 131頁; ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻, 248~257頁(1970年); 米国特許第4, 434, 226号, 同第4, 414, 310号, 同第4, 433, 048号, 同第4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により調製することができる。

【0013】コアの調製は基本的には核形成、熟成ならびに成長の3工程の組み合わせよりなる。米国特許第4, 797, 354号および特開平2-838号に記載の方法は本発明のコアの調製においてきわめて有効である。

【0014】核形成の工程においては米国特許第4, 713, 320号および同第4, 942, 120号に記載のメチオンin含量の少ないゼラチンを用いること、米国特許第4, 914, 014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明のコアの核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においては米国特許第5, 254, 453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、米国特許第5, 013, 641号記載の高いpHでおこなうことは、本発明の平板粒子乳剤の熟成工程において有効である場合がある。

【0015】米国特許第5, 147, 771号, 同第5, 147, 772号, 同第5, 147, 773号, 同第5, 171, 659号, 同第5, 210, 013号ならびに同第5, 252, 453号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いた平板粒子の形成法は本発明のコア粒子の調製に好ましく用いられる。

【0016】上述したコア平板粒子上にシェルを設ける。シェルの比率は好ましくは全銀量に対して10モル%以上50モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が10モル%以上100モル%以下である。好ましくはシェルの比率は全銀量に対して20モル%以上30モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が50モル%以上100モル%以下である。コア平板粒子上へのシェルの成長は、コア平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でも良い。またコアとシェルの界面の塩化銀含有量は急激に変化していても良いしなだらかに変化し

ていても良い。基本的には硝酸銀水溶液と塩化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することによりシェルの成長は行なわれる。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、及び濃度等は、広範に変化する。

【0017】好ましくはシェルの成長時のpClは3以下である。より好ましくは2以下である。ここでpClは臭素イオンは銀イオンと100%反応するとし、残りの銀イオンが塩素イオンと反応とした場合の反応していない系中の塩素イオン濃度の逆数の対数を意味する。硝酸銀水溶液と塩化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加するかわりに、硝酸銀水溶液と塩化物を含むハロゲン水溶液と臭化銀微粒子乳剤を同時に添加することも有効である。さらには塩臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することによりシェルを形成することも可能であり、この場合特にハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい。

【0018】本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3, 271, 157号, 同第3, 531, 286号, 同第3, 574, 628号, 特開昭54-1019号, 同54-158917号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号, 同55-77737号, 同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)アンモニア、(g)チオシアネート等があげられる。

【0019】特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0020】本発明においては平板粒子の対向する(111)主平面を連結する側面は全側面の90%以下が(111)面から構成されている。

【0021】ここで全側面の90%以下が(111)面から構成されるとは、全側面の10%よりも高い比率で(111)面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は(100)面であるとして理解するが、それ以外の面、すなわち(110)面や、より高指数の面である場合も含みうる。本発明においては全側面の80%以下さらに好ましくは全側面の70%以下が(111)面から構成されていると効果が顕著である。

【0022】全側面の70%以下が(111)面から構成されているか否かは、その平板粒子のシャドウをかけ

10

20

30

40

50

たカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から容易に判断できる。通常、側面の75%以上が(111)面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111)主表面に直接連結する6つの側面はたがい違いに(111)主表面に対して鋭角と、鈍角で接続する。一方、全側面の70%以下が(111)面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111)主表面に直接連結する6つの側面は(111)主表面に対してすべて鈍角で接続する。シャドーイングを50°以下の角度でかけることにより主表面に対する側面の鈍角と鋭角の判断ができる。好ましくは30°以下10°以上の角度でシャドーイングすることにより鈍角と鋭角の判断は容易となる。

【0023】さらに、(111)面と(100)面の比率を求める方法として増感色素の吸着を用いた方法が有効である。日本化学会誌、1984、6巻、ページ942~947に記載されている手法を用いて(111)面と(100)面の比率を定量的に求めることができる。該比率と前述した平板粒子の円相当直径と厚みを用いて全側面における(111)面の比率を計算して求めることができる。この場合、平板粒子は該円相当直径と厚みを用いて円柱であると仮定する。この仮定によって総表面積に対する側面の比率を求めることができる。前述の増感色素の吸着を用いて求めた(100)面の比率を上記の側面の比率で割った値に100をかけた値が全側面における(100)面の比率である。100からその値をひけば全側面における(111)面の比率が求まることになる。本発明においては全側面における(111)面の比率が65%以下であると、さらに好ましい。

【0024】本発明において平板粒子乳剤の全側面の90%以下を(111)面にする手法について説明する。最も一般的には、塩臭化銀平板粒子乳剤の側面の(111)面の比率は平板粒子乳剤のシェル調製時のpClにて決定できる。好ましくはシェル形成に要する銀量の30%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少、すなわち側面の(100)面の比率が増加するようなpClに設定する。より好ましくはシェル形成に要する銀量の50%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少するようなpClに設定する。

【0025】別の方法として全銀量が添加された後に、側面の(100)面の比率が増加するようなpClに設定し、熟成をすることによって、その比率を増加させることも可能である。

【0026】側面の(100)面の比率が増加するようなpClとは、系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等によりその値は広範に変化する。

【0027】平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許第515894A1号等を参考にすることができる。また米国特許第5,252,453号

等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第4,680,254号、同第4,680,255号、同第4,680,256号ならびに同第4,684,607号等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0028】本発明において、平板粒子は転位線を有していても良い。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0029】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0030】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0031】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan, No. 16, P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0032】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5°~50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選

べるが2~10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3~8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5~10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0033】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみドーブする方法も選べる。Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, Y, La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Cd, Hg, Tl, In, Sn, Pb, Biなどを
10 用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, K, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, K, IrCl_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$, K, $\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、
30 アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0034】金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl , HBr など）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl , NaCl , KBr , NaBr など）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ
40 酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 NaCl , KBr , KI ）の水溶液に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0035】米国特許第3,772,031号に記載さ
50

れているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S, Se, Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0036】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0037】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977)67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、
30 同第3,857,711号、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5~10、pH5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物はR, PdX。またはR, PdX₂で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。

【0038】具体的には、K, PdCl₂, (NH₄)₂PdCl₆, Na₂PdCl₆, (NH₄)₂PdCl₆, Li₂PdCl₆, Na₂PdCl₆。またはK,

PdBr₂が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0039】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0040】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-5} から 1×10^{-8} モルである。

【0041】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。

【0042】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素等）、セレンケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0043】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気中で成長させるあるいは、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長させるあるいは熱成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0044】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホ

ルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。米国特許第5,389,510号に記載のアルキニルアミン化合物も有効な化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0045】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0046】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0047】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0048】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノンの有機酸化剤である。欧州特許第0627657A2号記載のジスルフィド化合物も好ましい化合物である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0049】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわち、チアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリントインのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0050】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシ

アニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0051】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員複素環核を適用することができる。

【0052】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,703,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0053】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,18

3. 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0054】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2～1.2 μm の場合は約 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0055】本発明に関するハロゲン化銀乳剤には、前*

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁
6. 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁
7. ステイン防止剤	25頁右欄
8. 色素画像安定剤	25頁
9. 硬膜剤	26頁
10. バインダー	26頁
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁
12. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
13. スタチック 防止剤	27頁
14. マット剤	

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565098A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【0057】1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行
2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁

* 記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）および同Item308119（1989年12月）に記載されており、その該当箇所を下記にまとめて示した。

【0056】

RD18716	RD308119
648頁右欄	996頁
同上	
648頁右欄～ 649頁右欄	996右～998右
	998右
649頁右欄	998右～1000右
649頁右欄～ 650頁左欄	1003左～1003右
650左～右欄	1002右
	1002右
651頁左欄	1004右～1005左
同上	1003右～1004右
650頁右欄	1006左～1006右
同上	1005左～1006左
同上	1006右～1007左
	1008左～1009左

30※行、

9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャー（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）及び同Item307105（1989年11月）に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載箇所を示す。

【0058】

RD18716	RD307105
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
648頁右欄～ 649頁右欄	866～868頁

15	16
4. 増白剤 24頁	647頁右欄 868頁
5. かぶり防止剤、安定剤 24～25頁	649頁右欄 868～ 870頁
6. 光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤 25～26頁	649頁右欄～ 873頁 650頁左欄
7. ステイン防止剤 25頁右欄	650左欄～右欄 872頁
8. 色素画像安定剤 25頁	650頁左欄 872頁
9. 硬膜剤 26頁	651頁左欄 874～ 875頁
10. バインダー 26頁	651頁左欄 873～ 874頁
11. 可塑剤、潤滑剤 27頁	650頁右欄 876頁
12. 塗布助剤、表面活性剤 26～27頁	650頁右欄 875～ 876頁
13. スタチック防止剤 27頁	650頁右欄 876～ 877頁
14. マット剤	878～ 879頁
18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54-57行、	46. 現像薬感材内蔵：70頁24-33行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：65頁1-2行、	47. 現像処理温度：70頁34-38行、
20. かぶらせ剤等放出剤：65頁3-7行、	48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39-41行、
21. 色素：65頁7-10行、	20 また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ビリジンカルボン酸または2,6-ビリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル/リットルの範囲で含有させることが好ましい。
22. カラーカプラー全般：65頁11-13行、	30 【0059】
23. イエロー、マゼンタ及びビアンカプラー：65頁14-25行、	【実施例】以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
24. ポリマーカプラー：65頁26-28行、	【0060】（種晶乳剤aの調製）KBr 4.5g、平均分子量15000のゼラチン7.9gを含む水溶液1600mlを40℃に保ち攪拌した。AgNO ₃ （8.9g）水溶液とKBr（8.2g）水溶液をダブルジェット法で40秒間にわたり添加した。ゼラチン38gを添加した後、58℃に昇温した。AgNO ₃ （219g）水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら40分間にわたって添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-10mVに保った。脱塩した後、ゼラチンを50g加え、40℃でpH5.8、pAgを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円相当直径0.6μm、円相当径の変動係数20%、平均厚み0.10μm、平均アスペクト比6.1の平板粒子であった。
25. 拡散性色素形成カプラー：65頁29-31行、	40 【0061】（乳剤Aの製法）種乳剤aを100g、KBr 1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200ml
26. カラーカプラー：65頁32-38行、	
27. 機能性カプラー全般：65頁39-44行、	
28. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45-48行、	
29. 現像促進剤放出カプラー：65頁49-53行、	
30. その他のDIRカプラー：65頁54行-66頁4行、	
31. カプラー分散方法：66頁5-28行、	
32. 防腐剤・防かび剤：66頁29-33行、	
33. 感材の種類：66頁34-36行、	
34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行-67頁1行、	
35. バック層：67頁3-8行、	
36. 現像処理全般：67頁9-11行、	
37. 現像液と現像薬：67頁12-30行、	
38. 現像液添加剤：67頁31-44行、	
39. 反転処理：67頁45-56行、	
40. 処理液開口率：67頁57行-68頁12行、	
41. 現像時間：68頁13-15行、	
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行-69頁31行、	
43. 自動現像機：69頁32-40行、	
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行-70頁18行、	
45. 処理液補充、再使用：70頁19-23行、	

17

1を78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃(42.6g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとAgNO₃水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Aとした。

【0062】(乳剤Bの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃(42.6g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとKBr水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Bとした。

【0063】(乳剤Cの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃(42.6g)水溶液とNaClをモル%で25%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとAgNO₃水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Cとした。

【0064】(乳剤Dの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃(42.6g)水溶液とNaClをモル%で25%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、

18

この時銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとKBr水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Dとした。

【0065】(乳剤Eの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃(42.6g)水溶液とNaClをモル%で50%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとAgNO₃水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Eとした。

【0066】(乳剤Fの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃(42.6g)水溶液とNaClをモル%で50%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとKBr水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Cとした。

【0067】乳剤Aは平均円相当径1.30μm、平均アスペクト比6.8、平均球相当径0.79μmの平板粒子であった。またアスペクト比が5以上の粒子が全投影面積の70%以上を占めていた。乳剤BからFも乳剤Aとほぼ同じ粒子形状であった。

【0068】乳剤AおよびBは純臭化銀均一粒子で、乳剤CからFはコア銀量が全銀量の71%でシェルの銀量が29%のコア/シェル乳剤であった。乳剤CおよびDはコアが純臭化銀で、シェルの塩化物濃度が25%である塩臭化銀平板粒子であった。乳剤EおよびFはコアが純臭化銀でシェルの塩化物濃度が50%である塩臭化銀平板粒子であった。

【0069】得られた粒子について特開平8-29904に記載の方法に従って粒子側面の(111)面比率を

50

測定した。電子顕微鏡写真のシャドーから乳剤B、D、およびFの側面の(111)面比率が全側面の90%以下であることを確認した。また乳剤A、CおよびEは(111)主平面を連結する6つの側面が交互に(111)主平面と鋭角と鈍角で交わり、明らかに(111)面比率が90%を超えていた。
 【0070】乳剤AからFを58℃に昇温し、6塩化イリジウム2カリウム、アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ビス(3-スルホブチル)チアシアニン水酸化物、トリエチルアンモニウム塩、チオシアン酸カリ*10

*ウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。
 【0071】乳剤AからFについて特開平8-110605の実施例1と同様の塗布を行い塗布試料1から6を作製した。
 【0072】これらの試料にセンチメートル用露光(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行った。
 【0073】

処理方法

工程	処理時間	処理温度	*補充量	タンク容量
発色現像	3分15秒	37.8℃	25ml	10リットル
漂 白	45秒	38℃	5ml	4リットル
漂白定着(1)	45秒	38℃	—	4リットル
漂白定着(2)	45秒	38℃	30ml	4リットル
水 洗(1)	20秒	38℃	—	2リットル
水 洗(2)	20秒	38℃	30ml	2リットル
安 定	20秒	38℃	20ml	2リットル
乾 燥	1分	55℃		

* 補充量は35mm巾1m長さ当たりの量

漂白定着及び水洗の各工程はそれぞれ(2)から(1) ※【0074】尚、上記処理における漂白定着液の水洗工への向流方式であり、また漂白液のオーバーフロー液は 程への持込量は35mm巾の感光材料1m長さ当り2m 全て漂白定着(2)へ導入した。 ※ 1であった。

(発色現像液)

	母液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	5.0	6.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.3	0.5
沃化カリウム	1.2mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0	3.6
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシ エチルアミノ]-2-メチルアニリン 硫酸塩	4.7	6.2
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	10.00	10.15

(漂白液)

	母液(g)	補充液(g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄 アンモニウム一水塩	144.0	206.0
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸	2.8	4.0
臭化アンモニウム	84.0	120.0
硝酸アンモニウム	17.5	25.0
アンモニア水(27%)	10.0	1.8
酢酸(98%)	51.1	73.0
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	4.3	3.4

(漂白定着液)

	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニ ウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	25.0

21		22
亜硫酸アンモニウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/リットル)	290.0ml	320.0ml
アンモニア水(27%)	6.0ml	15.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.8	8.0
(水洗水)母液、補充液共通	* ム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に	
水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム・アンド・ハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIRA-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム	処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。	
(安定液)母液、補充液共通	(単位g)	
ホルマリン(37%)	1.2 ml	
界面活性剤 $[C_{10}H_{17}-O-(CH_2CH_2O)_{10}-H]$	0.4	
エチレングリコール	1.0	
水を加えて	1.0 リットル	
pH	5.0-7.0	
【0075】処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定した。感度はかぶり濃度より0.2高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、試料1の値を100とした時の相対値を計算した。結果を以下に示す。	※【0077】(実施例2)乳剤Fを実施例1と同様に塗布し、その際に試料1と同じ感度を示すまで、乳剤量を減らして試料を作製した。この試料を試料7とする。この試料7の銀量を測定すると試料1の銀量の50%になり、少ない銀量で同じ感度を達成できることが証明された。	
試料1(比較例)	100	
試料2(〃)	104	
試料3(〃)	112	
試料4(本発明)	147	
試料5(比較例)	111	
試料6(本発明)	162	
【0076】この結果から明らかなようにシェルのAgCl含量がコアのAgCl含量よりも高く、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下である本発明の試料が顕著な効果を示すことが確かめられた。	※【0078】(実施例3)特開平8-29904の実施例5に記載の試料101の第12層の乳剤Lの代わりに本発明の乳剤Fを用いたところ、実施例1と同様の結果が得られた。	
	【0079】	
	【発明の効果】本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料は、写真感度において優れた効果を示す。	

フロントページの続き

(72)発明者 須賀 陽一
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フィルム株式会社内

(72)発明者 井浜 三樹男
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フィルム株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-235821

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

(21)Application number : 2000-046268

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.2000

(72)Inventor : IHAMA MIKIO

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic emulsion having high sensitivity, good preservability and small dependency on processing and a photographic sensitive material using the emulsion.

SOLUTION: In the silver halide photographic emulsion, $\geq 70\%$ of the total projected area of all grains is occupied by flat platy grains which are (i) silver iodochlorobromide grains each having (111) faces as principal surfaces, (ii) hexagonal grains each having a longest to shortest side ratio of ≤ 2 and (iii) prefect epitaxial grains each having one epitaxial junction only at each of six apexes of the hexagon and having six epitaxial junctions in total and have (iv) 1-6 mol% silver chloride content and (v) 0.5-10 mol% silver iodide content.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-235821

(P2001-235821A)

(43) 公開日 平成13年 8 月31日 (2001. 8. 31)

(51) Int.Cl.

G 0 3 C 1/035

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

テ-マ-ト* (参考)

H 2 H 0 2 3

A

B

G

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-46268 (P2000-46268)

(22) 出願日

平成12年 2 月23日 (2000. 2. 23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 井浜 三樹男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 5 名)

Fターム (参考) 2H023 BA02 BA03 BA04 BA05

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度で保存性が良好でかつ処理依存性の小さいハロゲン化銀写真乳剤及びそのような乳剤を用いた写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 全投影面積の70%以上が下記 (i) から (v) を満たす平板粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) (111) 面を主表面とする沃塩臭化銀粒子

(i i) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形粒子

(i i i) 六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル粒子

(i v) 塩化銀含有率が1モル%以上6モル%以下

(v) 沃化銀含有率が0.5モル%以上10モル%以下

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全投影面積の70%以上が下記(i)から(v)を満たす平板粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) (111)面を主表面とする沃塩臭化銀粒子

(ii) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形粒子

(iii) 六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル粒子

(iv) 塩化銀含有率が1モル%以上6モル%以下

(v) 沃化銀含有率が0.5モル%以上10モル%以下

【請求項2】 前記の平板粒子が、さらに「円相当径が0.6 μ m以上で、厚みが0.2 μ m以下」であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 全粒子の円相当径の変動係数が30%以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 前記の平板粒子が、さらに「円相当径1.0 μ m以上厚み0.1 μ m以下」であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 全粒子の円相当径の変動係数が20%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項6】 前記の(iii)の要件が、「六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル粒子であり、かつ、エビタキシャル頂点部以外には転位線が存在しない」ことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項7】 前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均塩化銀含有率をCLモル%とした場合に、粒子の個々の塩化銀含有率が0.7CLないし1.3CLの範囲内にある」ことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項8】 前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に、粒子の個々の沃化銀含有率が0.7Iないし1.3Iの範囲内にある」ことを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項9】 40℃でのpBrが3.5以下であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項10】 支持体上に、請求項1ないし9のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真

感光材料に用いるハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。さらに詳しくは、保存性ならびに現像処理依存性に優れた高感度のハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。更に本発明は、前記ハロゲン化銀写真乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高感度のハロゲン化銀写真感光材料を得るために平板状ハロゲン化銀粒子(以下、「平板粒子」という。)を用いることは一般に良く知られている。これら平板粒子の増感法としてエビタキシャル接合を用いた増感法が特開昭58-108526ならびに59-133540号に開示されている。さらに、厚みがより薄いまたは円相当径がより大きい平板粒子への適用について特開平8-69069、8-101472、8-101474、8-101475、8-171162、8-171163、8-101473、8-101476、9-211762、9-211763号、米国特許第5,612,176号、同第5,614,359号、同第5,629,144号、同第5,631,126号、同第5,691,127号、同5,726,007号に開示されている。しかしながら、塩化銀を主構成元素として用いるエビタキシャル増感方法は沃臭化銀を基本構成要素として組み立てられた撮影用感光材料においては基本的に不安定である。その理由は塩化銀の溶解度積が臭化銀および沃化銀の溶解度積よりも大きく、容易にハロゲン変換を受けることに起因する。そのためにエビタキシャル乳剤を用いた感光材料は保存時に感度の低下もしくはかぶりの上昇という問題を引き起こす。さらにはエビタキシャル部位の不安定な溶解性のために現像処理時のKBr量の変動により大きく写真性能が動くという問題点を有している。そのために、一般の撮影用感光材料への使用に対して汎用化できない。

【0003】本発明者は、本発明を為すにあたり、従来のエビタキシャル乳剤ではエビタキシャル接合が粒子間で大きくばらついていることに注目した。従来のエビタキシャル乳剤においては、平板粒子によりエビタキシャル接合が平板粒子の頂点に一つから六つある粒子、平板粒子の辺上にある粒子、平板粒子の主表面上にある粒子が混在している。本発明者は全投影面積の70%以上が六角形平板粒子であり、かつ六つの頂点部のみに各々一つずつ合計六つのエビタキシャル接合を有する完全エビタキシャル平板粒子を用いることにより上記の問題が解決できることを本発明において新たに見出した。さらに乳剤中の過剰な臭素イオン濃度を上昇させても、すなわちpBrを下げて塩化銀を構成元素として用いるエビタキシャル部位が安定に保たれることを新たに見出した。よって本発明において、pBrを低下させたエビタキシャル乳剤を用いることにより該乳剤を用いた感光材料の保存性ならびに処理性の問題をほぼ完全に解決することができた。

【0004】本発明は平板粒子の高感度化と保存性、処理性の問題の解決を同時に満足させることができるハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供しようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で保存性が良く、かつ処理依存性の小さなハロゲン化銀写真乳剤及び写真感光材料を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(10)の手段によって達成された。

【0007】(1)全投影面積の70%以上が下記(i)から(v)を満たす平板粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0008】(i)(111)面を主表面とする沃塩臭化銀粒子

(ii)最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形粒子

(iii)六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル粒子

(iv)塩化銀含有率が1モル%以上6モル%以下

(v)沃化銀含有率が0.5モル%以上10モル%以下

(2)前記の平板粒子が、さらに「円相当径が0.6 μ m以上で、厚みが0.2 μ m以下」であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0009】(3)全粒子の円相当径の変動係数が30%以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】(4)前記の平板粒子が、さらに「円相当径1.0 μ m以上厚み0.1 μ m以下」であることを特徴とする(1)ないし(3)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0011】(5)全粒子の円相当径の変動係数が20%以下であることを特徴とする(1)ないし(4)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0012】(6)前記の(iii)の要件が、「六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル粒子であり、かつ、エビタキシャル頂点部以外には転位線が存在しない」ことを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0013】(7)前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均塩化銀含有率をCLモル%とした場合に、粒子の個々の塩化銀含有率が0.7CLないし1.3CLの範囲内にある」ことを特徴とする(1)ないし(6)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0014】(8)前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に、粒子の個々の沃化銀含有率が0.7Iないし1.3Iの範囲内に

ある」ことを特徴とする(1)ないし(7)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0015】(9)40℃でのpBrが3.5以下であることを特徴とする(1)ないし(8)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0016】(10)支持体上に、(1)ないし(9)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明のハロゲン化銀写真乳剤について説明する。本発明で平板粒子とは2つの対向する平行な(111)主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明において用いる平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。

【0018】この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時、三角形、六角形もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。丸みを帯びた円形状の場合も、直線状の辺が同定できる場合には、各辺を延長してできる六角形を用いて本発明に含まれるか否かを判断することができる。

【0019】本発明の乳剤は全粒子の投影面積の70%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下の六角形の平板粒子である。前述の比の下限は当然1である。これにより後述する完全エビタキシャル平板粒子の調製が可能となる。本発明において完全エビタキシャル平板粒子とは、六角形平板粒子の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有するものをいう。好ましくは全粒子の投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2以下の六角形の平板粒子である。より好ましくは全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が1.5ないし1である平板粒子である。最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が1以上2以下である上記六角形以外の平板粒子が、全投影面積の30%より多く混入すると完全エビタキシャル平板粒子の調製が困難となり保存性、処理依存性の問題が解決できない。

【0020】本発明の乳剤は好ましくは全粒子の円相当径の変動係数が30%以下である。本発明の乳剤は単分散性であることが好ましい。本発明において用いる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当径の変動係数は30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。ここで円相当径の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。単分散性が悪化するとエビタキシャル沈着が粒子間で不均一と

なるために本発明の完全エビタキシャル平板粒子の調製が困難となる。

【0021】平板粒子の円相当径は、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当径）を求める。厚みはエビタキシャル沈着のために単純にはレプリカの影（シャドウ）の長さからは算出できない。しかしながらエビタキシャル沈着する前のレプリカの影の長さを測定することにより算出できる。もしくはエビタキシャル沈着後でも平板粒子を塗布した試料を切断しその断面の電子顕微鏡写真を撮影して容易にもとめることができる。

【0022】本発明において用いる平板粒子は好ましくは全投影面積の70%以上が円相当径0.6 μm 以上で厚み0.2 μm 以下である。好ましくは、全投影面積の70%以上が円相当径10 μm 以下で、厚みが0.01 μm 以上である。より好ましくは全投影面積の70%以上が円相当径1.0 μm 以上で厚み0.1 μm 以下である。特に好ましくは全投影面積の90%以上が円相当径1.5 μm 以上で厚み0.1 μm 以下である。円相当径が大きく厚みが薄いほど1粒子あたりの表面積が大きくなるために完全エビタキシャル平板粒子の調製は困難となるが、このような粒子の調製により本発明の効果が顕著になる。

【0023】本発明において用いる平板粒子は沃塩臭化銀である。基本的にホスト平板粒子が沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀でありエビタキシャル沈着部位が塩化銀もしくは塩臭化銀もしくは沃塩臭化銀の組み合わせからなる。本発明において用いる平板粒子の塩化銀含有率は1モル%以上6モル%以下である。より好ましくは塩化銀含有率は1モル%以上5モル%以下である。また、本発明において用いる平板粒子の沃化銀含有率は0.5モル%以上10モル%以下である。より好ましくは沃化銀含有率は1モル%以上6モル%以下である。この条件を逸脱すると本発明の完全エビタキシャル平板粒子の調製は困難となる。

【0024】本発明においては好ましくは、全投影面積の70%以上が、平均塩化銀含有率をCLモル%とした場合に粒子個々の塩化銀含有率が0.7CLないし1.3CLの範囲内にあり、特に好ましくは0.8ないし1.2CLの範囲内にある。本発明の乳剤は全投影面積の70%以上が完全エビタキシャル平板粒子であるので基本的に粒子間の塩化銀含有率の分布は単分散である。さらに、好ましくは全投影面積の70%以上が、平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に粒子個々の沃化銀含有率が0.7Iないし1.3Iの範囲内にあり、特に好ましくは0.8ないし1.2Iの範囲内にある。粒子間の沃化銀含有率の分布が単分散であることにより完全エビタキシャル平板粒子の調製が可能となる。各々の粒子の塩化銀ならびに沃化銀含有率の測定には通常、EPM

A法（Electron Probe Micro Analyzer法）が有効である。乳剤粒子を互いに接触しないように分散させた試料を作成し、電子線を放射することにより放射されるX線を分析することにより、電子線を照射した極微小領域の元素分析を行うことができる。この時、測定は電子線による試料損傷を防ぐため低温に冷却して行うことが好ましい。

【0025】本発明の乳剤は全投影面積の70%以上が六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル平板粒子である。より好ましくは全投影面積の90%以上が六角形の六つの頂点部のみにエビタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エビタキシャル平板粒子である。ここで頂点部とは平板粒子を主表面から垂直方向に見た時に頂点に隣接する2辺の内、短い方の辺の長さの1/3を半径とする円内の部分を意味する。丸みを帯びた円形状の場合も、直線状の辺が同定できる場合には、各辺を延長してできる六角形の各辺の長さを用いる。また、頂点は、曲率のもっとも大きい点として同定することができる。この頂点部に各々一つ、合計六つエビタキシャル接合を有する粒子が本発明の完全エビタキシャル平板粒子である。通常は完全エビタキシャル平板粒子以外に平板粒子の主表面もしくは頂点部以外の辺上にエビタキシャル接合が形成される。本発明の完全エビタキシャル平板粒子とは、次のような粒子のことをいう。平板粒子のレプリカによる電子顕微鏡写真から任意に100粒子以上を抽出し、頂点部のみに六つのエビタキシャル接合を有する粒子、頂点部のみに五つ以下のエビタキシャル接合を有する粒子、ならびに辺上もしくは主表面上にもエビタキシャル接合を有する粒子の3つの分類にクラス分けする。頂点部のみに六つのエビタキシャル接合を有する粒子が全投影面積の70%以上のものが本発明の完全エビタキシャル平板粒子である。より好ましくは全投影面積の90%以上が完全エビタキシャル粒子である。

【0026】エビタキシャル部は塩化銀または塩臭化銀または沃塩臭化銀である。好ましくはホスト平板粒子よりも塩化銀含有率は1モル%以上高い。より好ましくはホスト平板粒子よりも塩化銀含有率は10モル%以上高い。但し、エビタキシャル部の塩化銀含有率は50モル%以下が好ましい。エビタキシャル部の臭化銀含有率は30モル%以上が好ましく、50%以上が特に好ましい。エビタキシャル部の沃化銀含有率は1モル%以上20モル%以下が好ましい。エビタキシャル部の銀量はホスト平板粒子の銀量の0.5モル%以上10モル%以下であることが好ましく、1モル%以上5モル%以下が更に好ましい。

【0027】以上の条件を満足する本発明の完全エビタキシャル平板乳剤は乳剤のpBrを下げる事が可能となる。ここでpBrとは臭素イオン濃度の逆数の対数である。40℃でのpBrを3.5以下に下げることが可

能となったことにより保存性を著しく改良することができる。さらに沃臭化銀を基本構成要素として組み立てられた撮影用感光材料の中に組み込むことができ処理依存性の問題は解決できる。より好ましくは本発明の乳剤は40℃でのpBrが3.0以下であり、特に好ましくは2.5以下で1.5以上である。

【0028】本発明において、全投影面積の70%以上がエピタキシャル頂点部以外には転位線が存在しないことが好ましい。転位線はエピタキシャル沈着の優先的な沈着位を提供し、エピタキシャル頂点部以外の転位線は本発明の完全エピタキシャル平板粒子の形成を阻害する。好ましくは全投影面積の70%以上が転位線がゼロである。この場合、エピタキシャル沈着した部位を除く。最も好ましくは全投影面積の90%以上が転位線がゼロである。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0029】以下に上述した本発明の完全エピタキシャル平板粒子の具体的な調製法についてホスト平板粒子の調製とエピタキシャル部の調製の2つに分けて詳しく説明する。

【0030】まず本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製に必要なホスト平板粒子について詳述する。本発明のホスト平板粒子の粒子内沃化銀の分布については2重構造以上の多重構造粒子が好ましい。ここで沃化銀の分布について構造をもっているとは各構造間で沃化銀含有率が0.5モル%以上、より好ましくは1モル%以上異なっていることを意味する。

【0031】この沃化銀の分布についての構造は、基本的には粒子の調製工程の処方値から計算により求めることができる。各構造間での界面では沃化銀含有率の変化は急激に変化する場合となだらかに変化する場合があり得る。これらの確認のためには、分析上の測定精度を考慮する必要があるが、前述した、EPMA法が有効である。同手法により平板粒子を主表面に垂直方向から見た場合の粒子内沃化銀分布が解析できるが、同試料を固

め、マイクロームで超薄切片にカットした試料を用いることにより平板粒子の断面の粒子内沃化銀分布も解析することができる。

【0032】本発明においてホスト平板粒子は最外殻の沃化銀含有率が内殻の沃化銀含有率よりも高い方が好ましい。最外殻の比率は全銀量に対して好ましくは1モル%以上40モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が1モル%以上30モル%以下である。ここで最外殻の比率とは最終粒子を得るのに使用した銀量に対する最外殻の調製に用いた銀量の比率を意味する。平均沃化銀含有率とは最外殻の調製に用いた銀量に対する最外殻の調製に用いた沃化銀量のモル比率の%を意味し、その分布については均一でも不均一でも良い。より好ましくは最外殻の比率は全銀量に対して5モル%以上20モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が5モル%以上20モル%以下である。

【0033】ホスト平板粒子の調製は基本的には核形成、熟成ならびに成長の3工程の組み合わせよりなる。

【0034】核形成の工程においては米国特許第4, 713, 320号および同第4, 942, 120号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、米国特許第4, 914, 014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる粒子の核形成工程においてきわめて有効である。本発明において特に好ましくは20℃から40℃の温度で低分子量の酸化処理ゼラチンの存在下で攪拌下、硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液と低分子量の酸化処理ゼラチンを一分以内に添加することである。この時、系のpBrは2以上が好ましくpHは7以下が好ましい。硝酸銀水溶液の濃度は0.6モル/リットル以下の濃度が好ましい。以上の核形成法を用いることにより本発明の完全エピタキシャル平板粒子の形成が容易になる。

【0035】熟成工程においては米国特許第5, 254, 453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、米国特許第5, 013, 641号記載の高いpHでおこなうことは、本発明の平板粒子乳剤の熟成工程において用いることが可能である。米国特許第5, 147, 771号、同第5, 147, 772号、同第5, 147, 773号、同第5, 171, 659号、同第5, 210, 013号ならびに同第5, 252, 453号に記載のポリアルキレンオキサライド化合物を熟成工程もしくは後の成長工程で添加することが可能である。本発明においては熟成工程は好ましくは60℃以上80℃以下の温度で行われる。核形成直後または熟成途中にpBrは2以下に下げることが好ましい。また核形成直後から熟成終了時まで追加のゼラチンが好ましくは添加される。特に好ましいゼラチンはアミノ基が95%以上コハク化またはトリメリット化に修飾されたものである。これらのゼラチンを用いることにより本発明の完全エピタ

10

20

30

40

50

キシャル平板粒子の調製は容易になる。

【0036】本発明の成長工程においては米国特許第 4, 672, 027 号および同第 4, 693, 964 号に記載の硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液と沃化銀微粒子乳剤を同時に添加することが好ましく用いられる。沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは 100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造においてβ体、γ体ならびに米国特許第 4, 672, 026 号に記載されているようにα体もしくはα体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、β体とγ体の混合物、さらに好ましくはβ体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤は米国特許第 5, 004, 679 号等に記載の添加する直前に形成したものであっても良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれても良いが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第 4, 672, 026 号等に記載の方法で容易に形成しうる。粒子形成時の pI 値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここで pI は系の I⁻ イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に、特に制限はないが、粒子のサイズは 0.1 μm 以下、より好ましくは 0.07 μm 以下が本発明に都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は 25% 以下が好ましい。特に 20% 以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが 0.06 μm 以下 0.02 μm 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が 18% 以下である。

【0037】沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第 2, 814, 929 号等に記載の通常の水洗および pH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pH は 5 以上 7 以下が好ましい。pI 値は沃化銀の溶解度が最低になる pI 値もしくはその値よりも高い pI 値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量 10 万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量 2 万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチ

ンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤 1 kg あたりのゼラチン量は好ましくは 10 g 以上 100 g 以下である。より好ましくは 20 g 以上 80 g 以下である。乳剤 1 kg あたりの銀原子換算の銀量は好ましくは 10 g 以上 100 g 以下である。より好ましくは 20 g 以上 80 g 以下である。沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防じるために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第 5, 275, 929 号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【0038】本発明の成長工程において最も好ましく用いられるのは特開平 2-188741 号に記載の方法である。添加の直前に調製した臭化銀または沃臭化銀または沃塩臭化銀の超微粒子乳剤を平板粒子の成長時に連続添加し該超微粒子乳剤を溶解させて平板粒子を成長させる。超微粒子乳剤を調製するための外部混合機は強力な攪拌能力を有しており、該混合機に硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液とゼラチンが添加される。ゼラチンは硝酸銀水溶液および／またはハロゲン水溶液と事前もしくは直前に混合して添加することができるしゼラチン水溶液単独で添加することもできる。ゼラチンは分子量が通常のものより小さいものが好ましく 10000 から 50000 が特に好ましい。アミノ基がフタル化またはコハク化またはトリメリット化に 90% 以上修飾されたゼラチンおよび／またはメチオニン含量を低下させた酸化処理ゼラチンは特に好ましく用いられる。この方法を用いることにより本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製は容易になる。

【0039】本発明においてはホスト平板粒子の対向する (111) 主表面を連結する側面は全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されていることが特に好ましい。

【0040】ここで全側面の 75% 以下が (111) 面から構成されるとは、全側面の 25% よりも高い比率で (111) 面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は (100) 面であるとして理解しうるが、それ以外の面、すなわち (110) 面や、より高指数の面である場合も含みうる。本発明においては全側面の 70% 以下が (111) 面から構成されていると効果が顕著である。

【0041】全側面の 70% 以下が (111) 面から構成されているか否かは、その平板粒子のシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から容易に判断しうる。通常側面の 75% 以上が (111) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111) 主表面に直接連結する 6 つの側面はたがい違いに (111) 主表面に対して鋭角と、鈍角で接続する。一方、全側面の 70% 以下が (111) 面から構成されて

いる場合、六角形平板粒子においては、(111)主表面に直接連結する6つの側面は(111)主表面に対してすべて鈍角で接続する。シャドーイングを 50° 以下の角度でかけることにより主表面に対する側面の鈍角と鋭角の判断ができる。好ましくは 30° 以下 10° 以上の角度でシャドーイングすることにより鈍角と鋭角の判断は容易となる。

【0042】さらに、(111)面と(100)面の比率を求める方法として増感色素の吸着を用いた方法が有効である。日本化学会誌、1984、6巻、ページ942～947に記載されている手法を用いて(111)面と(100)面の比率を定量的に求めることができる。該比率と前述した平板粒子の円相当直径と厚みを用いて全側面における(111)面の比率を計算して求めることができる。この場合、平板粒子は該円相当直径と厚みを用いて円柱であると仮定する。この仮定によって総表面積に対する側面の比率を求めることができる。前述の増感色素の吸着を用いて求めた(100)面の比率を上記の側面の比率で割った値に100をかけた値が全側面における(100)面の比率である。100からその値をひけば全側面における(111)面の比率が求まることになる。本発明においては全側面における(111)面の比率が65%以下であると、さらに好ましい。

【0043】本発明においてホスト平板粒子乳剤の全側面の75%以下を(111)面にする手法について説明する。最も一般的には、ホスト平板粒子乳剤の側面の

(111)面の比率は平板粒子乳剤の調製時のpBrにて決定しうる。好ましくは最外殻形成に要する銀量の30%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少、すなわち側面の(100)面の比率が増加するようなpBrに設定する。より好ましくは最外殻形成に要する銀量の50%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少するようなpBrに設定する。

【0044】別の方法として全銀量が添加された後に、側面の(100)面の比率が増加するようなpBrに設定し、熟成をすることによって、その比率を増加させることも可能である。

【0045】側面の(100)面の比率が増加するようなpBrとは、系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等によりその値は広範に変化しうる。通常は、好ましくはpBr2.0以上5以下である。さらに好ましくはpBr2.5以上4.5以下である。しかしながら、上述したようにこのpBrの値は例えばハロゲン化銀溶剤等の存在によって容易に変化しうる。本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3,271,157号、同第3,531,286号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-777

37号、同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)アンモニア、(g)チオシアネート等があげられる。

【0046】特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0047】平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許第515894A1号等を参考にすることができる。また米国特許第5,252,453号等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第4,680,254号、同第4,680,255号、同第4,680,256号ならびに同第4,684,607号等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0048】本発明において、ホスト平板粒子は転位線を持たないことが好ましい。前述した核形成、熟成、成長工程を組み合わせることで転位線を消失させることができる。

【0049】本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製に必要なエピタキシャル接合について詳述する。エピタキシャル沈着はホスト平板粒子の形成後すぐにおこなっても良いしホスト平板粒子の形成後、通常の脱塩を行った後に行っても良い。好ましくは通常の脱塩を行った後にエピタキシャル沈着を行う。好ましくは本発明のホスト平板粒子乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイドに分散にする。本発明のホスト平板乳剤の脱塩後に分散する保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。最も好ましくは通常のゼラチンを化学的な方法で架橋した高分子量ゼラチンである。該ゼラチンを用いることにより本発明の完全エピタキシャル平板粒子はさらに安定なものとなる。一方、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0050】例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾー

ルのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや Bull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16, P30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0051】水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2～10 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 3～8 の範囲である。水洗時の pAq も目的に応じて選べるが 5～10 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0052】脱塩後の分散時には、本発明の完全エビタキシャル平板粒子の調製のためには pH、pAg、ゼラチン種と濃度、粘度を選択する。特にゼラチン濃度は重要であり 1 リットルあたり 50 g 以上が好ましい。特に好ましくは 70 g 以上 120 g 以下である。少なすぎるとエビタキシャル沈着が平板粒子の主表面上に起こり、また多すぎると粘度上昇のためにエビタキシャル沈着が粒子間で不均一になる。

【0053】本発明のエビタキシャル接合の部位指示剤には増感色素を利用する。用いる色素の量や種類を選択することによって、エビタキシャルの沈着位置をコントロールすることができる。色素は、飽和被覆量の 50% から 90% を添加することが好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0054】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せ

は特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第 2,688,545 号、同第 2,977,229 号、同第 3,397,060 号、同第 3,522,052 号、同第 3,527,641 号、同第 3,617,293 号、同第 3,628,964 号、同第 3,666,480 号、同第 3,672,898 号、同第 3,679,428 号、同第 3,703,377 号、同第 3,769,301 号、同第 3,814,609 号、同第 3,837,862 号、同第 4,026,707 号、英国特許第 1,344,281 号、同第 1,507,803 号、特公昭 43-4936 号、同 53-12375 号、特開昭 52-110618 号、同 52-109925 号に記載されている。

【0055】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を同時または別個に添加してもよい。

【0056】増感色素の吸着時にホスト平板粒子の表面組成の沃化銀含有率を高くしておくことと完全エビタキシャル平板粒子の調製に好ましい。増感色素の添加に先立って沃素イオンを添加することが行われる。本発明においては前述した AgI 微粒子乳剤を添加してホスト平板粒子の表面の沃化銀含有率を高くすることが最も好ましく用いられる。これにより粒子間の沃化銀含有率の分布が均一となり増感色素の吸着も均一になる。これにより完全エビタキシャル平板粒子の調製が可能となる。これら沃素イオンもしくは沃化銀の添加量はホスト平板粒子に対して 1×10^{-4} から 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく 1×10^{-3} から 5×10^{-3} の範囲が特に好ましい。

【0057】エビタキシャル部の形成法はハロゲンイオンを含む溶液と AgNO₃ を含む溶液の同時添加でも別々の添加でも良く、ホスト平板粒子よりも粒径の小さな AgCl 微粒子、AgBr 微粒子、AgI 微粒子の添加、あるいはそれらの混晶粒子の添加等と適宜組み合わせることで添加して形成しても良い。AgNO₃ 溶液を添加する場合は添加時間は 30 秒以上 10 分以内であることが好ましく、1 分以上 5 分以内が特に好ましい。本発明の完全エビタキシャル平板粒子を形成するためには添加する硝酸銀溶液の濃度は 1.5 モル/リットル以下の濃度が好ましく特に 0.5 モル/リットル以下の濃度が好ましい。この時系中の攪拌は効率良く行う必要があり、系中の粘度は低い方が好ましい。

【0058】エビタキシャル部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 0.5 モル%以上 10 モル%以下であることが好ましく、1 モル%以上 5 モル%以下が更に好ましい。少なすぎると完全エビタキシャル平板粒子の調製ができないし、多すぎても不安定になる。

【0059】エビタキシャル部の形成時の pBr は 3.5 以上が好ましく、特に 4.0 以上が好ましい。温度は 35℃以上 45℃以下で行うことが好ましい。このエビ

タキシャル部の形成時に6シアノ金属錯体がドーブされているのが好ましい。

【0060】6シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-3} 乃至 10^{-1} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-3} 乃至 10^{-1} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

【0061】金属錯体としては、下記式(I)で表される6シアノ金属錯体が特に好ましい。6シアノ金属錯体は、高感度の感光材料が得られ、しかも生感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果を有する。

【0062】(I) $[M(CN)_6]^{n-}$

(式中、Mは鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、nは3または4である。) 6シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。

【0063】

(I-1) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(I-2) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

(I-3) $[Ru(CN)_6]^{4-}$

(I-4) $[Os(CN)_6]^{4-}$

(I-5) $[Co(CN)_6]^{3-}$

(I-6) $[Rh(CN)_6]^{3-}$

(I-7) $[Ir(CN)_6]^{3-}$

(I-8) $[Cr(CN)_6]^{4-}$

【0064】6シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン)、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【0065】本発明の乳剤はエビタキシャル沈着後に前述した増感色素および/または後述するかぶり防止剤および/または安定剤を添加することが好ましい。

【0066】本発明においてはこの後以降にpBrを下げるのが好ましい。本発明外のエビタキシャル乳剤はこのpBrの低下によりエビタキシャルの破壊がおり写真性能が低感度のものとなる。一方、本発明の完全エビタキシャル平板粒子においてはこのpBrの低下が可能となり、保存性、処理性において顕著な効果を発揮できるようになる。好ましくは40℃でのpBrを3.5以下に下げる。より好ましくは本発明の乳剤は40℃で

のpBrが3.0以下であり、特に好ましくは2.5以下である。pBrの低下はKBr、NaBr等の臭素イオンを添加することにより基本的に行われる。

【0067】本発明の乳剤はエビタキシャル沈着後に化学増感を行うことが好ましい。本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67~76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008;リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5~10、pH5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX または R_4PdX で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0068】具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_4 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0069】硫黄増感剤として、ハイボ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤

改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0070】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-5} から 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-5} から 1×10^{-6} モルである。

【0071】本発明において用いるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0072】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素）、セレンケトン類、セレンアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0073】テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208184号、同6-208186号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

【0074】具体的には、ホスフィンテルリド類（例えば、ノルマルブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、トリイソブチルホスフィンテルリド、トリノルマルブトキシホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N,N'-ジメチルエチレンテルロ尿素）、テルロアミド類、テルロエステル類などを用いればよい。好ましくはホスフィンテルリド類、ジアシル（ジ）テルリド類である。

【0075】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防

止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリントリチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、特昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、エビタキシャル形成時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0076】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、エビタキシャル形成時、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_2IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。配位化合物のリガンドとし

てハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0077】金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0078】本発明のハロゲン化銀写真乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0079】ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれる $\text{pAq } 1 \sim 7$ の低 pAq の雰囲気中で成長あるいは熱成させる方法、高 pH 熱成と呼ばれる $\text{pH } 8 \sim 11$ の高 pH の雰囲気中で成長あるいは熱成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0080】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0081】還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明において用いる還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0082】還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハ

ロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0083】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O})_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素と臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0084】また、有機の酸化剤としては、 p -キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、 N -ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0085】本発明において用いる好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0086】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていれよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色

性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0087】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GL/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0088】また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0089】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0090】その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0091】色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0092】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、本発明の乳剤を含有する感光性層を少なくとも一層有すればよい。また、本発明の乳剤は何れの感光性層に含有させても本発明の効果を奏する。

【0093】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0094】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0095】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 μ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0096】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す)No.17643(1978年12月)、22~23頁、"1. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同No.18716(1979年11月)、648頁、同No.307105(1989年11月)、863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0097】US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【0098】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁(1970年)；US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0099】結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0100】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア/シェル型内

部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0101】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0102】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0103】US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μ m、特に0.05～0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子*

添加剤の種類	R D 17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁
6. バインダー	26頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
9. スタチック 防止剤	27頁
10. マット剤	

【0109】本発明の感光材料には種々の色素形成カプ

*でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0104】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時には感光せず、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 μ mが好ましく、0.02～0.2 μ mがより好ましい。

【0105】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0106】本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/ m^2 以下が好ましく、4.5g/ m^2 以下が最も好ましい。

【0107】本発明に使用できる写真用添加剤もR Dに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0108】	R D 18716	R D 307105
	648 頁右欄	866頁
	648 頁右欄	
	648 頁右欄	866 ～868 頁
	～649 頁右欄	
	647 頁右欄	868頁
	649 頁右欄	873頁
	～650 頁左欄	
	651 頁左欄	873 ～874 頁
	650 頁右欄	876頁
	650 頁右欄	875 ～876 頁
	650 頁右欄	876 ～877 頁
		878 ～879 頁。

ラーを使用することができるが、以下のカブラーが特に

好ましい。

【0110】イエローカブラー：EP 502,424Aの式(I)、(II)で表わされるカブラー；EP 513,496Aの式(1)、(2)で表わされるカブラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I)で表わされるカブラー；US5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカブラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカブラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカブラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(V)で表わされるカブラー（特にY-1(17頁)、Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカブラー（特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19)）。

【0111】マゼンタカブラー；特開平3-39737(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)；EP 456,257のA-4-63(134頁)、A-4-73,-75(139頁)；EP 486,965のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

【0112】シアンカブラー：特開平4-204843のCX-1, 3,4,5,11,12,14,15(14～16頁)；特開平4-43345のC-7,10(35頁)、34,35(37頁)、(I-1)、(I-17)(42～43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカブラー。

【0113】ポリマーカブラー：特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

【0114】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE3,234,533に記載のものが好ましい。

【0115】発色色素の不要吸収を補正するためのカブラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(CI)、(CII)、(CIII)、(CIV)で表わされるイエローカロードシアンカブラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカブラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカロードシアンカブラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカブラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。

【0116】写真性有用基を放出するカブラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I)、(II)、(III)、(IV)で表わされる化合物（特にT-101(30頁)、T-104(31頁)、T-113(36頁)、T-131(45頁)、T-144(51頁)、T-158(58頁)）、EP 436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49(51頁)）、EP 568,037Aの式(1)で表わされる化合物（特に(23)(11頁)）、EP 440,195A2の5～6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5頁の式(I)、(I')で表わされる化合物（特に61頁の(60)、(6

1)）及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に(7)(7頁)）；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1～Y-19）。

【0117】カブラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

【0118】油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化物スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-、(1)、(2)、(6)、(12)(カラム4～5)、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1(カラム3)）；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I)～(III)、特にI-47,72,III-1,27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69～118頁)、US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23、特にIII-10、EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4、特にII-2,US 5,139,931のカラム32～40のA-1～48、特にA-39,42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15、特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28、特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1,4,6,8,14、US 4,618,573のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54)、特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76)、特にH-14、US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤ブレイカー：特開昭62-168139のP-24,37,39(6～7頁)；US 5,019,492のクレーム1に記載の化合物、特にカラム7の28,29；防腐剤、防黴剤：US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43、特にII-1,9,10,18,III-25；安定剤、かぶり防止剤：US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14)、特にI-1,60,(2),(13)、US 4,952,483のカラム25～32の化合物1～65、特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィンセレニド、特開平5-40324の化合物50；染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20、特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27～29頁のV-1～23、特にV-1、EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43、特にF-I-11,F-II-8、EP 457153Aの17～2

8頁のIII-1～36, 特にIII-1, 3, WO 88/04794の8～26のDye-1～124の微結晶分散体, EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁), US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10), US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9); UV吸収剤: 特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r), 101～427(8～9頁), EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(6)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁), EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【0119】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0120】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【0121】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.), 19巻, 2, 124～129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式: (最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。

【0122】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0123】本発明の感光材料は、前述のR.D.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0124】次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右欄1行～第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

【0125】これらの発色現像主薬は発色現像液1リットル(以下、「L」とも表記する。)あたり0.01～0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1～3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0126】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシルアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシルアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0127】保恒剤は1Lあたり0.02～0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1～3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0128】発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1Lあたり0.01～0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特に0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～3倍の濃度で使用するものが好ましい。

【0129】また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特に10.0～10.5が好ましく、また補

充液においては、これらの値から 0.1~ 1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。発色現像液の補充量は、感光材料 1㎡あたり 80~1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には 80~ 600mL、更には 80~ 400mLが好ましい。

【0130】発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり 0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好させる目的からは、1Lあたり 0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$【0131】C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

W：1㎡の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1㎡の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

【0132】また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0133】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行~第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が 150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0134】また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588,289、同591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり 0.05~ 0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル~0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり 0.2モル~1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に 0.3~ 0.8モルを含有させることが好ましい。

【0135】漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$【0136】CR = CT \times (V1 + V2) / V1 + CP$$

CR：補充液中の成分の濃度

CT：母液（処理タンク液）中の成分の濃度

CP：処理中に消費された成分の濃度

V1：1㎡の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（mL）

V2：1㎡の感光材料による前浴からの持ち込み量（mL）。

【0137】その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0138】漂白液には、感光材料 1㎡あたり 50~1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特に 80~ 500mL、さらには 100~ 300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0139】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行~第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0140】特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式（I）と（II）で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

【0141】漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0142】漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0143】漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料 1㎡あたり 100~1000mLであり、好ましくは 150~ 700mL、特に好ましくは 200~ 600mLである。漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【0144】漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管し

て多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大さとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1~1:0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8:1~1:0.8の範囲が好ましい。

【0145】漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0146】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行~第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカブラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0147】水洗および安定液の補充量は、感光材料1㎡あたり80~1000mLが好ましく、特に100~500mL、さらには150~300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや菌の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0148】また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同-355542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0149】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0150】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載の

ものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。

【0151】本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0152】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0153】これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500~1500μmの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL/㎡・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【0154】次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。カラー反転フィルム用の処理液については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【0155】カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【0156】上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム(株)のCR-56処理剤

をあげることができる。

【0157】本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA AF、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エビオンシリーズ（エビオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0158】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【0159】(1)受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）

(2)デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）

(3)フィルム現像

(4)リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）

(5)プリント（C/H/P3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）

(6)照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）。

【0160】これらのシステムとしては、富士フィルム ミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセッサとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセッサとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAIIである。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセッサSP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセッサLP-1000PもしくはレーザープリンターLP-1000Mが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【0161】APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジ

フィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0162】一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトブレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々な加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0163】現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKC又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0164】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0165】（実施例-1）本発明における完全エビタキシャル平板粒子の調製法について説明する。

【0166】（種乳剤aの調製）KBr 0.017g、平均分子量100000のゼラチン0.4gを含む水溶液1164mLを45℃に保ち攪拌した。AgNO₃（1.6g）水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度は0.8mol/リットルの溶液を用いた。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して15mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-60mVとした後、75℃に昇温した。平均分子量100000の酸化処理ゼラチン21gを添加した。AgNO₃（206.3g）水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。脱塩した後、

平均分子量100000の酸化処理ゼラチンを加え、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円相当直径1.60μm、円相当直径の変動係数38%、平均厚み0.043μm、平均アスペクト比37の平板粒子であった。

【0167】(ホスト平板粒子乳剤bの調製)上記種乳剤aを134g、KBr1.9g、平均分子量100000の酸化処理ゼラチン22gを含む水溶液1200mLを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃(137.5g)水溶液とKBr水溶液を25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。その後、AgNO₃(30.0g)水溶液とKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で30分間に渡って流量加速して添加した。KIの濃度は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。途中で6塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO₃水溶液(36.4g)とKIを含むKBr水溶液を25分間に渡って流量加速して添加した。KIの濃度は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。通常の水洗を行い、分子量100000のゼラチンを添加し、40℃でpH5.8、pBr4.0に調整した。この乳剤を乳剤bとした。乳剤bは平均円相当径4.2μm、円相当径の変動係数38%、平均厚み0.063μm、平均アスペクト比67の平板粒子であった。また、全投影面積の90%以上が円相当径3.0μm以上、厚み0.07μm以下であった。また、全投影面積の45%が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以上である非六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の35%の粒子に一本以上の転位線が観測された。また側面の(111)面比率は90%であった。

【0168】(種乳剤cの調製)KBr0.017g、平均分子量200000の酸化処理ゼラチン0.4gを含む水溶液1164mLを30℃に保ち攪拌した。AgNO₃(1.6g)水溶液とKBr水溶液と平均分子量200000の酸化処理ゼラチン(2.1g)水溶液をトリプルジェット法で30秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度は0.2mol/リットルの溶液を用いた。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して15mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-60mVとした後、75℃に昇温した。平均分子量100000のコハク化ゼラチン21gを添加した。AgNO₃(206.3g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。脱塩した後、平均分子量100000のコハク化ゼ

ラチンを加え、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円相当直径1.60μm、円相当直径の変動係数22%、平均厚み0.043μm、平均アスペクト比37の平板粒子であった。

【0169】(ホスト平板粒子乳剤dの調製)上記種乳剤cを134g、KBr1.9g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mLを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃(137.5g)水溶液とKBr水溶液と分子量200000の酸化処理ゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後、AgNO₃(30.0g)水溶液とKBr水溶液と予め調製したAgI超微粒子乳剤をトリプルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。AgI超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。またAgI超微粒子乳剤は円相当径0.03μm、円相当径の変動係数17%で分散ゼラチンとしてトリメリット化ゼラチンを使用したものを用いた。途中で6塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。その後AgNO₃水溶液(36.4g)とKIを含むKBr水溶液30分間に渡って一定流量で添加した。KIの濃度は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+15mVに保った。通常の水洗を行い、分子量100000のゼラチンを添加し、40℃でpH5.8、pBr4.0に調整した。この乳剤を乳剤dとした。乳剤dは平均円相当径4.2μm、円相当径の変動係数19%、平均厚み0.062μm、平均アスペクト比68の平板粒子であった。また、全投影面積の90%以上が円相当径3.0μm以上、厚み0.07μm以下であった。また、全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が1.4以下である六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の30%の粒子に一本以上の転位線が観測された。また側面の(111)面比率は85%であった。

【0170】(ホスト平板粒子乳剤eの調製)上記種乳剤cを134g、KBr1.9g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mLを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃(137.5g)水溶液とKBr水溶液と分子量200000の酸化処理ゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この

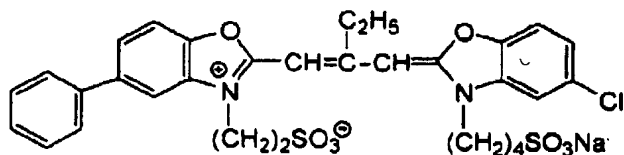
時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40 mV に保った。その後、 AgNO_3 (30.0 g) 水溶液と KBr 水溶液と予め調整した AgI 超微粒子乳剤をトリプルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。 AgI 超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。また AgI 超微粒子乳剤は円相当径 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数17%で分散ゼラチンとしてトリメリット化ゼラチンを使用したものを用いた。途中で6塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。その後 AgNO_3 水溶液 (36.4 g) と KBr 水溶液と前述した予め調整した AgI 超微粒子乳剤を40分間に渡って一定流量で添加した。 AgI 超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $+80\text{ mV}$ に保った。通常の水洗を行い、分子量150000の高分子量ゼラチンを添加し、 40°C で $\text{pH}5.8$ 、 $\text{pBr}4.0$ に調整した。この乳剤を乳剤eとした。乳剤eは平均円相当径 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数19%、平均厚み $0.062\text{ }\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比68の平板粒子であった。また、全投影面積の90%以上が円相当径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、厚み $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。また、全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が1.4以下である六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の90%以上の粒子に転位線は全く観測されなかった。また側面の(111)面比率は68%であった。

【0171】(エビタキシャル沈着と化学増感) ホスト平板粒子乳剤b、d、eに以下に示した①から③のエビタキシャル沈着を行った。

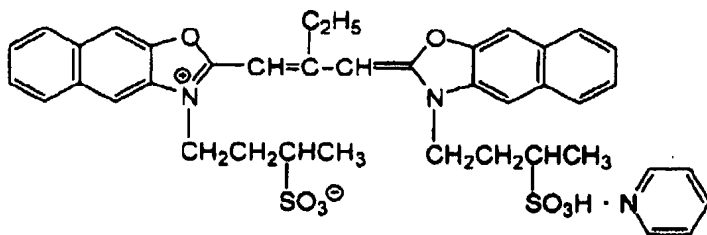
【0172】①ホスト平板粒子乳剤を 40°C で溶解し KI 水溶液をホスト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8重量部および硫酸ナトリウム3.2重量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13重量部を添加し、 80°C の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-3} モル(以降ホスト平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後 KBr 水溶液を 1.5×10^{-3} モル添加した。その後、1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-3} モルと NaCl 水溶液 2.7×10^{-3} モルをダブルジェット法で10分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して $+85\text{ mV}$ であった。かぶり防止剤Iを 5×10^{-3} モル添加した後、乳剤を 50°C に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤Iを 5×10^{-3} モル添加して化学増感を終了した。

【0173】増感色素I、II、III、かぶり防止剤I【化1】

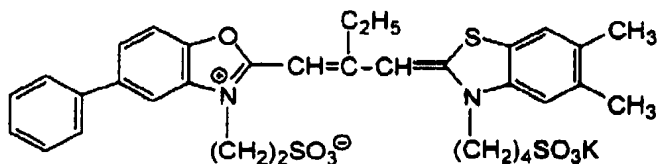
増感色素I



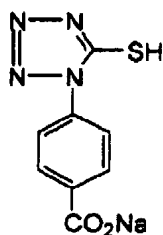
増感色素II



増感色素III



かぶり防止剤I



【0174】②ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤をホスト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8重量部および硫酸ナトリウム3.2重量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13重量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノル

40 テニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降ホスト平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後KBr水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。NaCl水溶液を 2.7×10^{-2} モル添加した後、0.1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルを1分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して+85mVであった。かぶり防止剤Iを 5×10^{-3} モル添加した後、乳剤を50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感50 感を施した。かぶり防止剤Iを 5×10^{-4} モル添加して

化学増感を終了した。

【0175】③ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤をホスト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8重量部および硫酸ナトリウム3.2重量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13重量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバーを用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降ホスト平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後KBr水溶液を 1.5×10^{-3} モル添加した。その後、0.1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-3} モルとNaCl水溶液 2.7×10^{-3} モルをダブルジェット法で2分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電*

*位は飽和カロメル電極に対して+85mVであった。かぶり防止剤Iを 5×10^{-4} モル添加した後、KBr水溶液を添加して銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに調整した。乳剤を50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤Iを 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【0176】ホスト平板粒子乳剤に上記エビタキシャル沈着を組み合わせて調製した乳剤についてEPMA法を用いて粒子間の沃化銀含有率と塩化銀含有率の分布を測定した。またレプリカでの電子顕微鏡観察からエビタキシャル沈着の様子を観察した。結果をまとめて表1に示す。表1に記載の乳剤の平均沃化銀含有率は4.5モル%、平均塩化銀含有率は1.2モル%であった。

【0177】

【表1】

表 1

ホスト 平板粒 子乳剤	エビタ キシャル 沈着法	円相当 径の変動 係数 (%)	六角形 平板比率 (%)	転位線 を有する 比率 (%)	側面 (111) 面比率 (%)	0.8~1.2Cl の比率 (%)	0.8~1.2I の比率 (%)	完全エビ タキシャル 比率 (%)	備考
b	①	38	55	35	90	50	55	40	比較例
b	②	38	55	35	90	65	60	50	比較例
b	③	38	55	35	90	70	60	55	比較例
d	①	19	95	30	85	65	70	70	本発明
d	②	19	95	30	85	80	80	75	本発明
d	③	19	95	30	85	90	80	85	本発明
e	①	19	95	5	68	80	90	85	本発明
e	②	19	95	5	68	90	95	90	本発明
e	③	19	95	5	68	95	95	95	本発明

【0178】表1の結果から明らかなように、ホスト平板粒子乳剤の調製法とエビタキシャル沈着法に応じて完全エビタキシャル平板粒子の比率が変化する。またそれらは、円相当径の変動係数、六角形平板比率、転位線を有する粒子比率、側面(111)面比率、粒子間塩化銀含有率の分布、粒子間沃化銀含有率の分布に対して大きく影響をうけることがわかる。

【0179】下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体下記表2に示すような塗布条件で上記の化学増感を施した乳剤を保護層を設けて塗布し、表3に記載の試料No. 1~9を作成した。

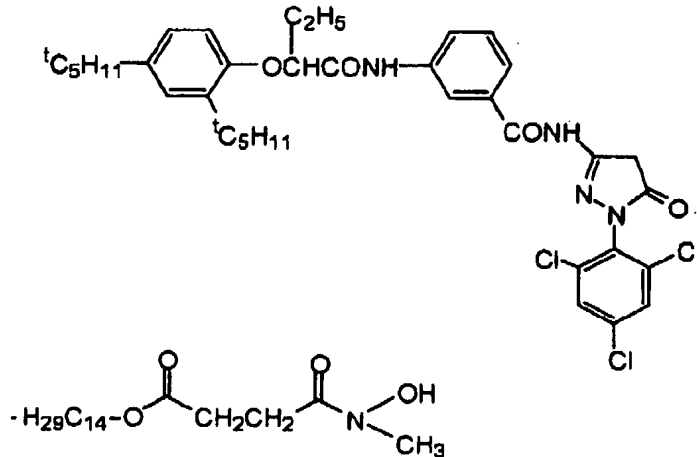
【0180】

【表2】

表-2 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳剤…各種の乳剤

(銀 2.1×10^{-2} モル/㎡)・カプラー (1.5×10^{-3} モル/㎡)(1.1 × 10⁻⁴ モル/㎡)

・トリクレシルフォスフェート (1.10g/㎡)

・ゼラチン (2.30g/㎡)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 (0.08g/㎡)

・ゼラチン (1.80g/㎡)

【0181】これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した。その後、富士フィルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。

【0182】富士写真フィルム(株)製ネガプロセサー*

(処理方法)

工 程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現像	3分15秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL

漂白液オーバーフローは漂白定着タンクに全量流入

【0183】

漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗(1)	40秒	35℃	(2) から(1) への向流配管方式
水洗(2)	1分00秒	35℃	30mL
安定	40秒	38℃	20mL
乾燥	1分15秒	55℃	

*補充量は35mm幅1.1m長さ当たり(24Ex. 1本相当)。

【0184】次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	タンク液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5mg	-
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ] -2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10.

【0185】

(漂白液) タンク液、補充液共通(単位 g)	
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル
(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -S-S-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ ・2HCl	
アンモニア水(27%)	15.0mL
水を加えて	1.0L
pH(アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3.

【0186】

(漂白定着液)	タンク液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	-
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(700g/L)	240.0mL	400.0mL
アンモニア水(27%)	6.0mL	-
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3.

【0187】(水洗液) タンク液、補充液共通 *ウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムを除去する。*ウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムを除去する。【0188】

(安定液) タンク液、補充液共通(単位 g)	
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル	

47

48

(平均重合度10)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

1, 2, 4-トリアゾール

1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-

イルメチル)ピペラジン

水を加えて

pH

0.2

0.05

1.3

0.75

1.0L

8.5.

【0189】処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定した。また露光前に50℃、相対湿度60%の条件に14日保存した試料についても同様の評価を行い保存性について評価した。

*の濃度での感度値、かぶり値を表-3に示す。感度は、試料No. 1の感度値を100とした相対値で表す。

【0191】

【表3】

【0190】以上により得られた、かぶりプラス0.2*

表 3

試料 No.	平板 粒子乳剤	エタキシャル 沈着法	フルカラー性能		保存後の性能		備考
			かぶり	感度	かぶり	感度	
1	b	①	0.18	100	0.45	42	比較例
2	b	②	0.15	120	0.43	56	比較例
3	b	③	0.10	67	0.18	26	比較例
4	d	①	0.16	146	0.33	100	本発明
5	d	②	0.13	158	0.29	121	本発明
6	d	③	0.11	170	0.18	151	本発明
7	e	①	0.12	180	0.26	140	本発明
8	e	②	0.11	188	0.24	163	本発明
9	e	③	0.11	194	0.16	183	本発明

【0192】表3から明らかなように従来の六角形平板比率が低く完全エタキシャル平板粒子の比率が低い乳剤は保存後のかぶりと感度の変動が極めて大きい。それに対して本発明の完全エタキシャル平板粒子はかぶりが低く高感度である。また保存後のかぶり変化、感度変化が極めて小さい。六角形平板比率が高く、完全エタキシャル平板粒子の比率が高いほど本発明の効果は大きい。

【0193】(実施例-2) 実施例-1の乳剤の塗布時※

※にKBrを乳剤の銀1モルに対して 2.5×10^{-3} モル添加することにより、沃臭化銀乳剤系での多層塗布時の他層から臭素イオンの拡散の影響を評価した。KBr添加前後でのかぶりと感度の変化について表-4にまとめた。感度の変化は、KBr添加前および添加後の各感度、即ちかぶりプラス0.2の濃度における値を比較したものである。

【0194】

【表4】

表 4

平板 粒子乳剤	エタキシャル 沈着法	かぶりの変化	感度の変化	備考
b	①	0.06	33	比較例
b	②	0.03	30	比較例
b	③	0.02	26	比較例
d	①	0.04	14	本発明
d	②	0.02	10	本発明
d	③	0.01	4	本発明
e	①	0.02	8	本発明
e	②	0.02	8	本発明
e	③	0	0	本発明

【0195】表4から明らかなように本発明の完全エタキシャル平板粒子はKBr添加によるかぶりならびに感度の変化が小さい。とりわけpBrを3.5以下にし

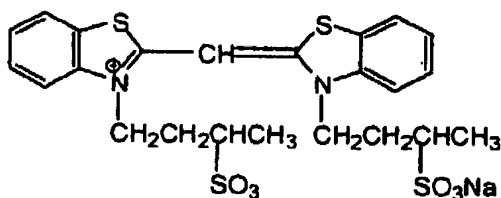
た乳剤のかぶりと感度の変化が小さいことがわかる。

【0196】(実施例-3) 多層カラー写真感光材料における本発明の乳剤の効果を示す。以下の製法によりハ

ロゲン化銀乳剤Em-AからEm-Oを調製した。

【0197】(Em-Aの製法)フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、316.7gを含む水溶液1583mLとKBr221.5g、分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mLをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr52.8gを加えて、AgNO₃、398.2gを含む水溶液2485mLとKBr291.1gを含む水溶液2581mLをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr44.8gを添加した。その後、40℃に昇温し、熟成した。熟成終了後、フタル化率97%のフタル化した分子量100000のゼラチン923gとKBr79.2gを添加し、AgNO₃、5103gを含む水溶液15947mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して10分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えpH5.7、pAg8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の重量131.8g、ゼラチン重量64.1gに調整し、種乳剤とした。フタル化率97%のフタル化ゼラチン46g、KBr1.7gを含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品、L7602)を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃、7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃、105.6gを含む水溶液328mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率*

増感色素11



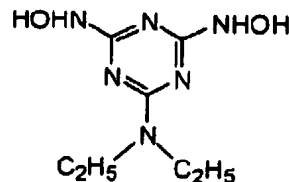
【0201】

*が27mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。AgNO₃、45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃、66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。化合物11および12を添加した後、60℃に昇温した。増感色素11および12を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および化合物14を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり10⁻¹から10⁻⁶molの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0198】

【化2】

化合物11



【0199】

【化3】

化合物12

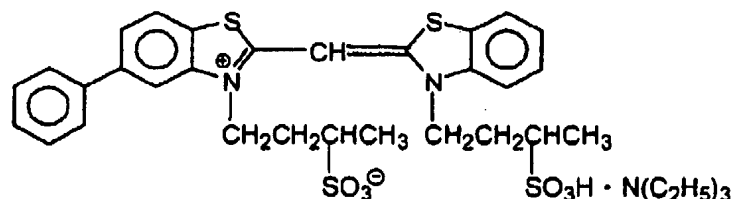


【0200】

【化4】

【化5】

51
増感色素12

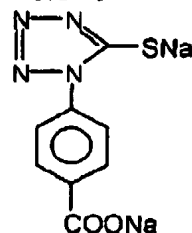


52

[0202]

化合物13

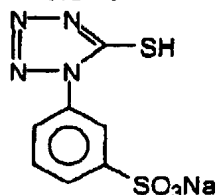
10【化6】



[0203]

化合物14

※【化7】



【0204】(Em-Bの製法)低分子量ゼラチン0.96g、KBr0.9gを含む水溶液1192mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃1.49gを含む水溶液37.5mLとKBrを1.05g含む水溶液37.5mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。KBrを1.2g添加した後、75℃に昇温し熱成した。熱成終了後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量100000のトリメリット化ゼラチン、35gを添加し、pHを7に調整した。二酸化チオ尿素6mgを添加した。AgNO₃29gを含む水溶液116mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。AgNO₃110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使

したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃57gを含む水溶液228mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0205】(Em-Cの製法)1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン1.02g、KBr0.9gを含む水溶液1192mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃4.47gを含む水溶液、42mLとKBr3.16g含む水溶液、42mLをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6g添加した後、63℃に昇温し、熱成した。熱成終了後、Em-Bの調製で使

30

40

50

になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。1Nのチオシアン酸カリウム水溶液 10.7 mL を添加した後、 AgNO_3 24.1 g を含む水溶液 153.5 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を 10 mV に保った。 KBr 水溶液を添加して銀電位を -70 mV に調整した。前述した AgI 微粒子乳剤を KI 重量換算で 6.4 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 57 g を含む水溶液 404 mL を45分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が -30 mV になるように KBr 水溶液で調整した。 Em-A とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0206】(Em-D の製法) Em-C の調製において核形成時の AgNO_3 添加量を2.3倍に変更した。そして、最終の AgNO_3 57 g を含む水溶液 404 mL の添加終了時の電位が $+90\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液で調整するように変更した。それ以外は Em-C とほぼ同様にして調製した。

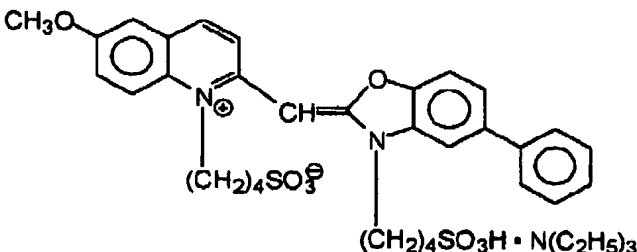
【0207】(Em-E の製法) 分子量 15000 の低分子量ゼラチン 0.75 g 、 KBr 0.9 g 、 Em-A の調製で使用した変成シリコンオイル 0.2 g を含む水溶液 1200 mL を 39°C に保ち、 pH を 1.8 に調整し激しく攪拌した。 AgNO_3 0.45 g を含む水溶液と $1.5\text{ mol}\%$ の KI を含む KBr 水溶液をダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、 KBr の過剰濃度を一定に保った。 54°C に昇温し熱成した。熱成終了後、 1 g 当たり $35\text{ }\mu\text{mol}$ のメチオニンを含む分子量 100000 のフタル化率 97% のフタル化ゼラチン 20 g を添加した。 pH を 5.9 に調整した後、 KBr 2.9 g を添加した。 AgNO_3 28.8 g を含む水溶液 288 mL と KBr 水溶液をダブルジェッ*

*ト法で53分間に渡り添加した。この時、 Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が $4.1\text{ mol}\%$ になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して -60 mV に保った。 KBr 2.5 g を添加した後、 AgNO_3 87.7 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述の AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が $10.5\text{ mol}\%$ になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -70 mV に保った。二酸化チオ尿素 1 mg を添加した後、 AgNO_3 41.8 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の電位を $+20\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、 pH を 7.3 に調整した。 KBr を添加して銀電位を -70 mV に調整した後、上述の AgI 微粒子乳剤を KI 重量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 66.4 g を含む水溶液 609 mL を10分間に渡り添加した。添加初期の6分間は KBr 水溶液で銀電位を -70 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で $\text{pH}6.5$ 、 $\text{pAg}8.2$ に調整した。化合物1および2を添加した後、 56°C に昇温した。上述した AgI 微粒子乳剤を銀 1 mol に対して 0.0004 mol 添加した後、増感色素13および14を添加した。チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、 N,N -ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0208】

【化8】

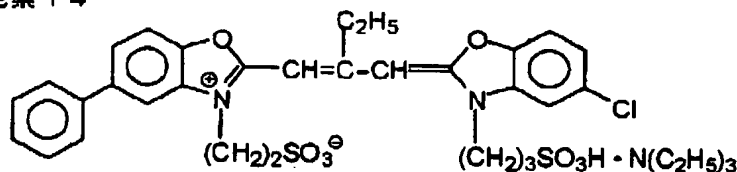
増感色素13



【0209】

※ ※ 【化9】

増感色素14



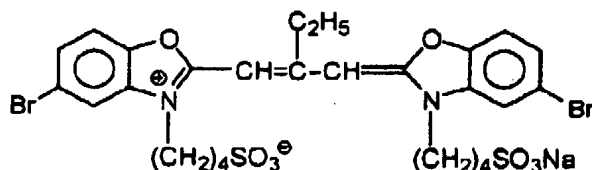
【0210】(Em-F の製法) Em-E の調製において核形成時の AgNO_3 添加量を4.12倍に変更した。以外は Em-E とほぼ同様にして調製した。但し Em-E

E の増感色素を増感色素12、15、16および17に変更した。

【0211】

【化10】

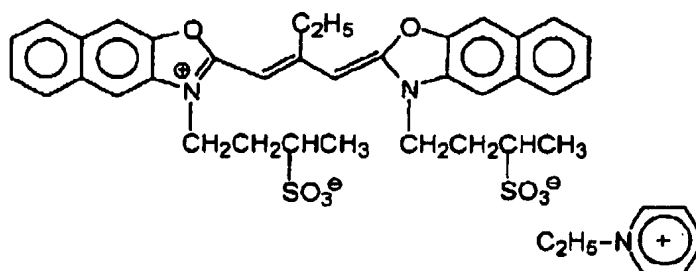
増感色素15



【0212】

* * 【化11】

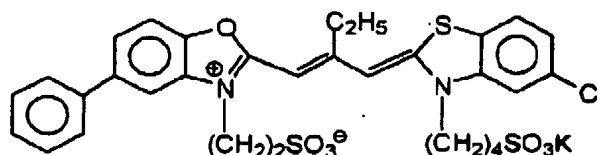
増感色素16



【0213】

* * 【化12】

増感色素17



【0214】(Em-Gの製法) 分子量15000の低分子量ゼラチン0.70g、KBr 0.9g、KI 0.175g、Em-Aの調製で使した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを33℃に保ち、pHを1.8に調製し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.8gを含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。62℃に昇温し熱成した。熱成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン27.8gを添加した。pHを6.3に調製した後、KBr 2.9gを添加した。AgNO₃ 27.58gを含む水溶液270mLとKBr水溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時、分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ0.008μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr 2.6gを添加した後、AgNO₃ 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。

この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して電位を-60mVにした。Em-Aの調製で使したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 66.4gを含む水溶液321mLを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で銀電位を-60mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0215】(Em-Hの製法) イオン交換した分子量100000のゼラチン17.8g、KBr 6.2g、KI 0.46gを含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 11.85gを含む水溶液とKBrを3.8g含む水溶液をダブルジェット法で45秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、イオン交換した分子量100000のゼラチン24.1gを添加し、熱成した。熱成終了後、AgNO₃ 133.4gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。

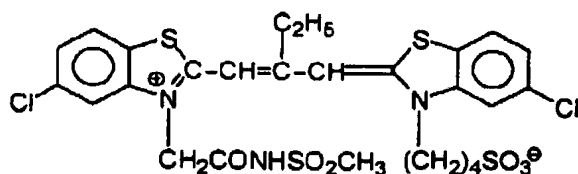
この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。また添加開始10分後にK₂IrCl₆を0.1mg添加した。NaClを7g添加した後、AgNO₃を45.6g含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、銀電位を+90mVに保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29mg含む水溶液100mLを添加した。KBrを14.4g添加した後、Em-Aの調製で使

用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.3g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 42.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、銀電位を+90mVに保った。Em-Fとはほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0216】(Em-Iの製法) Em-Hの調製において核形成時の温度を35℃に変更した以外はほぼ同様に調製した。

【0217】(Em-Jの製法) フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン0.38g、KBr 0.9gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.96gを含む水溶液とKBr 1.67g、KI 0.172gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熱成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含む分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr 2.99g、NaCl 6.2gを添加した。AgNO₃ 27.3gを含む水溶液60.7mLとKBr水溶液*

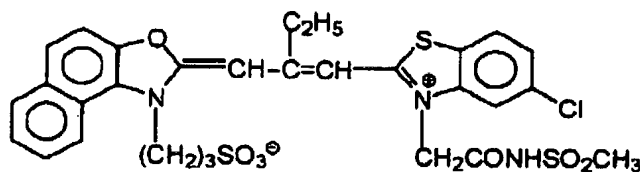
増感色素18



※ ※ 【化14】

【0219】

増感色素19



【化15】

【0220】

*液をダブルジェット法で31分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。AgNO₃ 65.6gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使

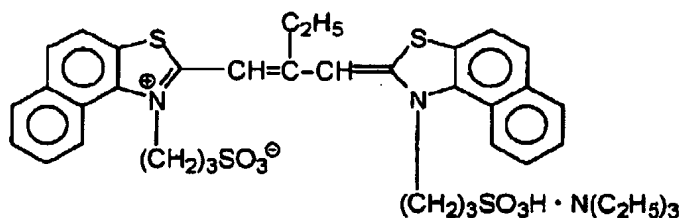
用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 88.5gを含む水溶液300mLを8分間に渡り添加した。添加終了時の電位が+60mVになるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH6.5、pAg8.2に調整した。化合物11および12を添加した後、61℃に昇温した。増感色素18、19、20および21を添加した後、K₂IrCl₆、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0218】

【化13】

59
増感色素20

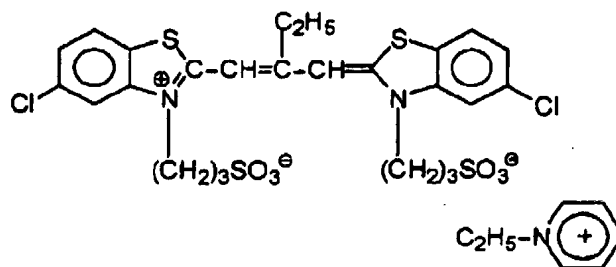
60



【0221】

10【化16】

増感色素21



【0222】(Em-Kの製法) 分子量15000の低分子量ゼラチン4.9g、KBr 5.3gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 8.75gを含む水溶液27mLとKBr 6.45gを含む水溶液36mLを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。75℃に昇温した後、AgNO₃ 6.9gを含む水溶液21mLを2分間に渡り添加した。NH₄NO₃ 26g、1N、NaOH 56mLを順次、添加した後、熟成した。熟成終了後pHを4.8に調整した。AgNO₃ 141gを含む水溶液438mLとKBrを102.6g含む水溶液458mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。55℃に降温した後、AgNO₃ 7.1gを含む水溶液240mLとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加し

た後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム4mgとK₂IrCl₆ 0.05mg添加した。AgNO₃ 57.2gを含む水溶液177mLとKBr 40.2gを含む水溶液223mLを8分間に渡りダブルジェット法で添加した。Em-Jとはほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0223】(Em-Lの製法) Em-Kの調製において核形成時の温度を40℃に変更した以外は、ほぼ同様にして調製した。

30 【0224】(Em-M、N、Oの製法) Em-HまたはEm-Iとはほぼ同様にして調製した。但し化学増感Em-Jとはほぼ同様の方法で行った。Em-AからEm-Oのハロゲン化銀乳剤の特性値を表5にまとめて示した。

【0225】

【表5】

表 5

乳剤 No.	円相当径(μm) 変動係数(%)	厚み(μm) 変動係数(%)	アスペクト比 変動係数(%)	平板度	双晶面間隔(μm) 変動係数(%)	平板粒子が全投影 面積に占める割合(%)	側面に対する (100)面比率 (%)	I 含量(%) 変動係数(%)	Cl 含量 (%)	表面 I 含量 (%)
Em-A	1.98 23	0.198 28	10 35	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
Em-B	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	93	22	11 16	0	3.6
Em-C	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	93	18	4 8	1	1.8
Em-D	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
Em-E	2.02 31	0.101 19	20 42	198	0.013 33	99	20	7 7	0	2.4
Em-F	1.54 26	0.077 18	20 33	260	0.013 26	99	23	7 7	0	2.5
Em-G	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
Em-H	0.44 16	0.22 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1
Em-I	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1
Em-J	1.83 18	0.122 20	15 22	123	0.012 19	98	23	5 6	1	1.8
Em-K	1.09 16	0.166 18	7 19	45	0.013 16	99	22	3 7	0	2.7
Em-L	0.84 17	0.12 18	7 19	58	0.013 18	99	25	3 7	0	2.7
Em-M	0.55 16	0.275 13	2 9	7	0.013 18	90	38	2 6	2	1
Em-N	0.44 17	0.22 13	2 12	9	0.013 18	88	42	2 6	2	1
Em-O	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	46	1 8	2	0.5

【0226】1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μm のPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0227】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012g/m²、ポリアミド-エビクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10cc/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となってい

る)。

【0228】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0229】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μm の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 $\Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径約0.08 μm)を0.2g/m²、ゼラチン0.05g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.02g/m²、ポリ(重合度10)オキシエチレン-p-ニルフェノール0.005g/m²及びレゾルシンと塗布した。

【0230】3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄(比表面積43m²/g、長軸0.14 μm 、単軸0.03 μm 、飽和磁化89emu/g、Fe²⁺/Fe³⁺=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている)0.06g/m²をジアセチルセルロース1.2g/m²(酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤としてC₆H₅C(CH₃)(CONH-C₆H₅)(C₆H₅)NCO、0.3g/m²を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2 μm の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤

の酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ 10 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の D^* の色濃度増加分は約 0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは 4.2 emu/g 、保磁力 $7.3 \times 10^4 \text{ A/m}$ 、角形比は 65% であった。

【0231】3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース (25 mg/m^2)、 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$ (化合物 a, 6 mg/m^2)、 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ (化合物 b, 9 mg/m^2) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105°C で溶解し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と*

ExC: シアンカブラー

ExM: マゼンタカブラー

ExY: イエローカブラー

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量 ※

第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.155
$0.07 \mu\text{m}$ の表面かぶらせ AgBrI (2)	銀	0.01
ゼラチン		0.87
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.004
HBS-2		0.002。

【0235】

第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.066
ゼラチン		0.407
ExM-1		0.050
ExF-1		2.0×10^{-3}
HBS-1		0.074
固体分散染料 ExF-2		0.015
固体分散染料 ExF-3		0.020。

【0236】

第3層 (中間層)

$0.07 \mu\text{m}$ の AgBrI (2)		0.020
ExC-2		0.022
ポリエチルアクリレートラテックス		0.085
ゼラチン		0.294。

【0237】

第4層 (低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤M	銀	0.065
---------	---	-------

* 研磨剤の3-ボリ (重合度15) オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15重量%) で被覆された酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ 15 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行った (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 (5 mm のステンレス硬球、荷重 100 g 、スピード 6 cm/分)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

【0232】4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重ね塗布し、カラーネガ感光材料である試料 201 を作成した。

【0233】(感光層の組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

※を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0234】

65

沃臭化銀乳剤N

沃臭化銀乳剤O

ExC-1

ExC-3

ExC-4

ExC-5

ExC-6

Cpd-2

Cpd-4

HBS-1

ゼラチン

【0238】

第5層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤K

沃臭化銀乳剤L

ExC-1

ExC-2

ExC-3

ExC-4

ExC-5

ExC-6

Cpd-2

Cpd-4

HBS-1

ゼラチン

【0239】

第6層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤J

ExC-1

ExC-3

ExC-6

ExC-7

ExY-5

Cpd-2

Cpd-4

HBS-1

HBS-2

ゼラチン

【0240】

第7層（中間層）

Cpd-1

固体分散染料ExF-4

HBS-1

ポリエチルアクリレートラテックス

ゼラチン

【0241】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤E

Cpd-4

ExM-2

66

銀 0.100

銀 0.158

0.109

0.044

0.072

0.011

0.003

0.025

0.025

0.17

0.80.

銀 0.21

銀 0.62

0.14

0.026

0.020

0.12

0.016

0.007

0.036

0.028

0.16

1.18.

銀 1.47

0.18

0.07

0.029

0.010

0.008

0.046

0.077

0.25

0.12

2.12.

0.089

0.030

0.050

0.83

0.84.

銀 0.560

0.030

0.096

67

ExM-3
ExY-1
ExG-1
HBS-1
HBS-3
ゼラチン

68

0.028
0.031
0.006
0.085
0.003
0.58.

【0242】

第9層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤G
沃臭化銀乳剤H
沃臭化銀乳剤I

銀 0.39
銀 0.28
銀 0.35
0.36
0.045
0.005
0.28
0.01
0.27
1.39.

ExM-2
ExM-3
ExG-1
HBS-1
HBS-3
HSB-4
ゼラチン

【0243】

第10層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤F
沃臭化銀乳剤G

銀 0.20
銀 0.25
0.009
0.031
0.029
0.006
0.028
0.005
0.064
2.1×10⁻³
0.44.

ExC-6
ExM-2
ExM-3
ExY-1
ExM-4
ExG-1
HBS-1
HBS-3
ゼラチン

【0244】

第11層（高感度緑感乳剤層）

実施例-1の乳剤

銀 0.99
0.004
0.016
0.036
0.020
0.004
0.003
0.013
0.005
0.007
0.18
0.099
1.11.

ExC-6
ExM-1
ExM-3
ExM-4
ExM-5
ExY-5
ExM-2
ExG-1
Cpd-4
HBS-1
ポリエチルアクリレートラテックス
ゼラチン

【0245】

第12層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀
Cpd-1

銀 0.047
0.16

69

70

固体分散染料ExF-5

0.010

固体分散染料ExF-6

0.153

HBS-1

0.082

ゼラチン

1.057.

【0246】

第13層(低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤B

銀 0.18

沃臭化銀乳剤C

銀 0.20

沃臭化銀乳剤D

銀 0.07

ExC-1

0.041

ExC-8

0.012

ExY-1

0.035

ExY-2

0.71

ExY-3

0.10

ExY-4

0.005

Cpd-2

0.10

Cpd-3

 4.0×10^{-3}

HBS-1

0.24

ゼラチン

1.41.

【0247】

20

第14層(高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤A

銀 0.75

ExC-1

0.013

ExY-2

0.31

ExY-3

0.05

ExY-6

0.062

Cpd-2

0.075

Cpd-3

 1.0×10^{-3}

HBS-1

0.10

ゼラチン

0.91.

【0248】

第15層(第1保護層)

0.07 μ mのAgBrI(2)

銀 0.30

UV-1

0.21

UV-2

0.13

UV-3

0.20

UV-4

0.025

F-18

0.009

F-19

0.005

F-20

0.005

HBS-1

0.12

HBS-4

 5.0×10^{-2}

ゼラチン

2.3.

【0249】

第16層(第2保護層)

H-1

0.40

B-1(直径1.7 μ m) 5.0×10^{-2} B-2(直径1.7 μ m)

0.15

B-3

0.05

S-1

0.20

71

ゼラチン

【0250】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【0251】第11層の実施例1で調製した乳剤を変更することにより表6に記載の試料201から209を作成した。

【0252】有機固体分散染料の分散物の調製
下記、ExF-3を次の方法で分散した。即ち、水21.7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5gとを700mLのポットミルに入れ、染料ExF-3を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1mm）500mLを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、

72

0.75。

12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は $0.24 \mu\text{m}$ であった。

【0253】同様にして、ExF-4の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は $0.45 \mu\text{m}$ であった。ExF-2は欧州特許出願公開（EP）第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Micro precipitation）分散方法により分散した。

10 平均粒径は $0.06 \mu\text{m}$ であった。

【0254】ExF-6の固体分散物を以下の方法で分散した。水を18%含むExF-6のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、ExF-6の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5L/minで8時間粉碎した。平均粒径は $0.52 \mu\text{m}$ であった。

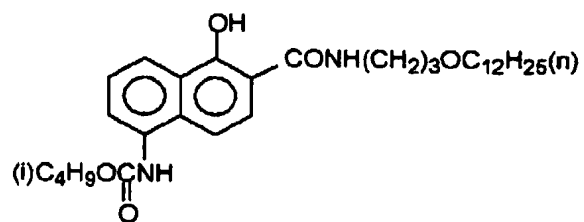
20 【0255】上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

【0256】

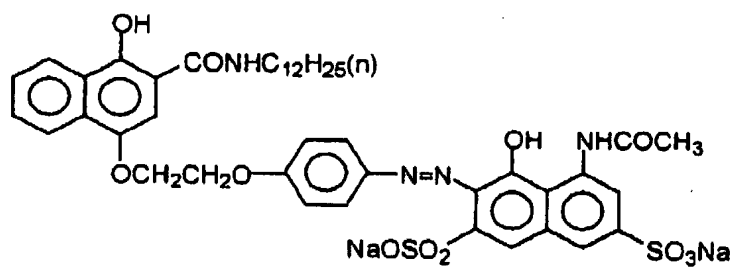
【化17】

73
ExC-1

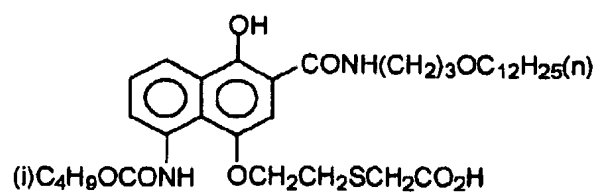
74



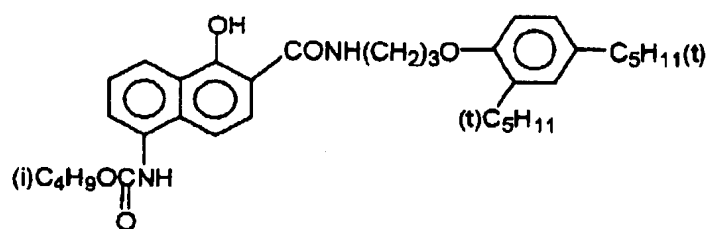
ExC-2



ExC-3

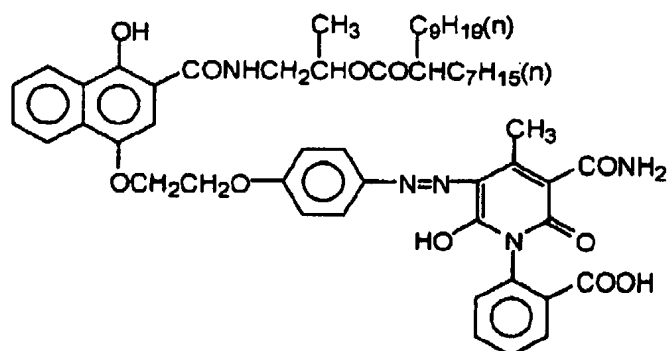


ExC-4

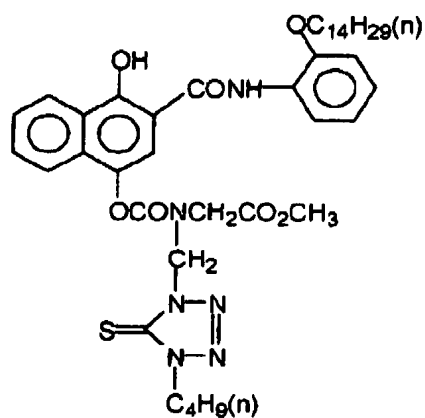


75
ExC-5

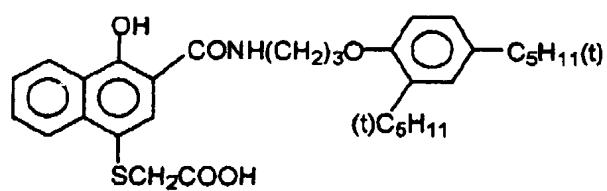
76



ExC-6



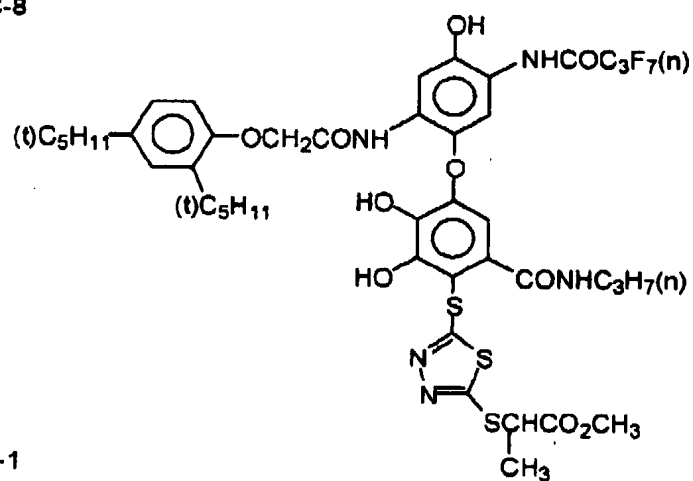
ExC-7



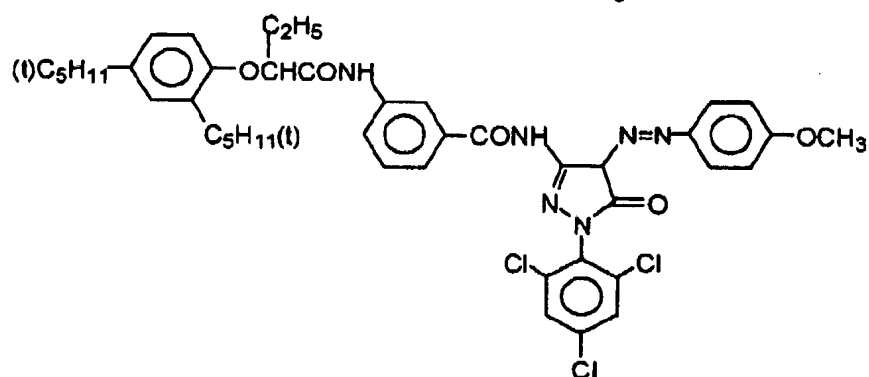
[0258]

[化19]

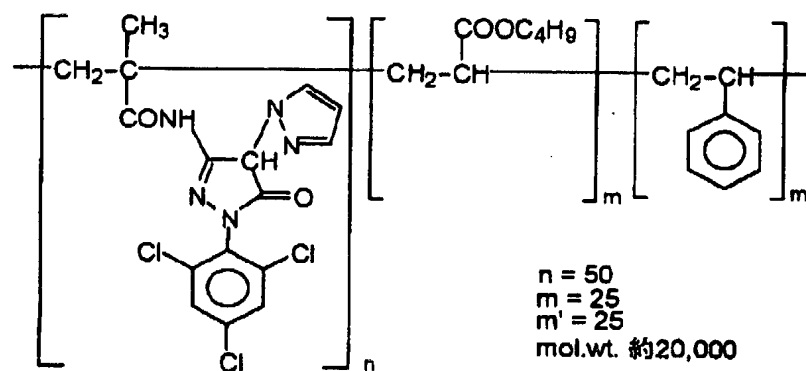
ExC-8



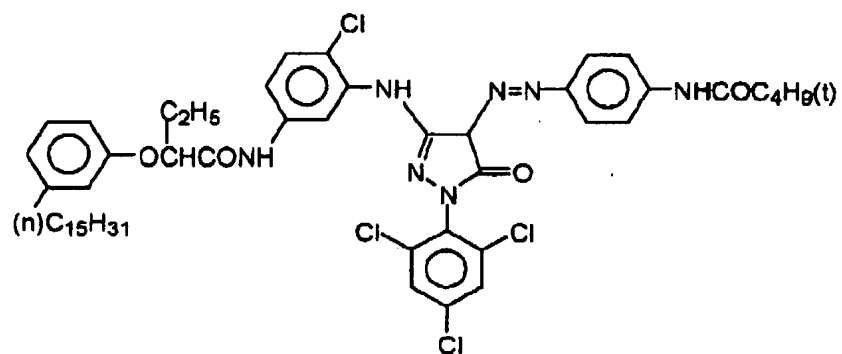
ExM-1



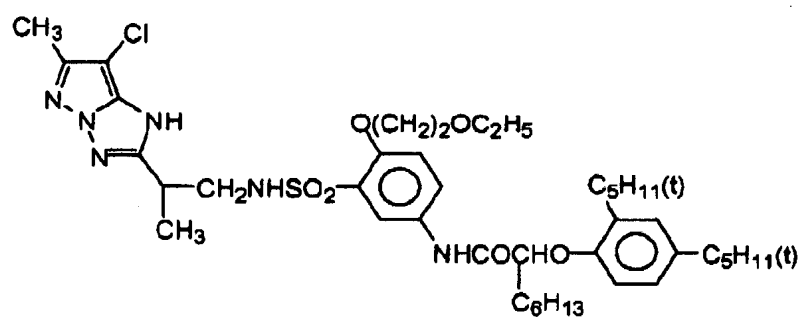
ExM-2



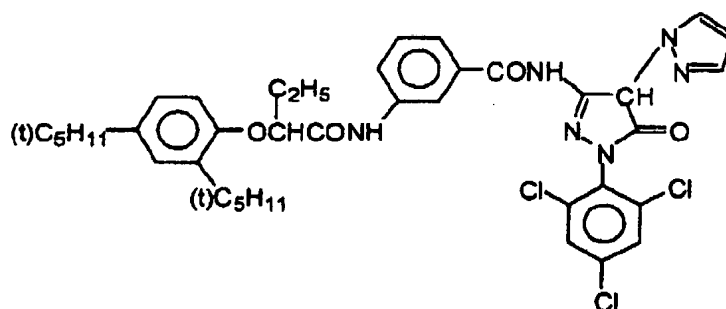
ExM-3



ExM-4

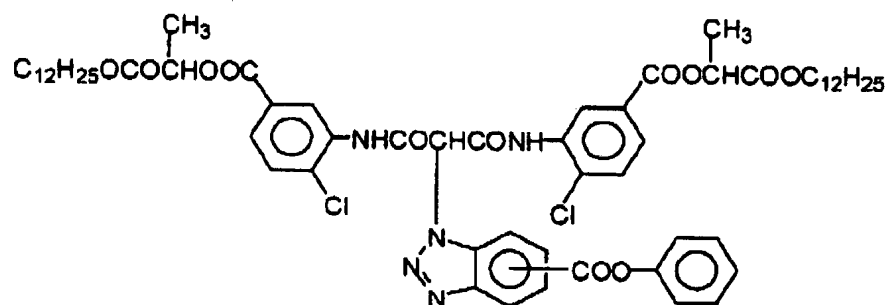


ExM-5

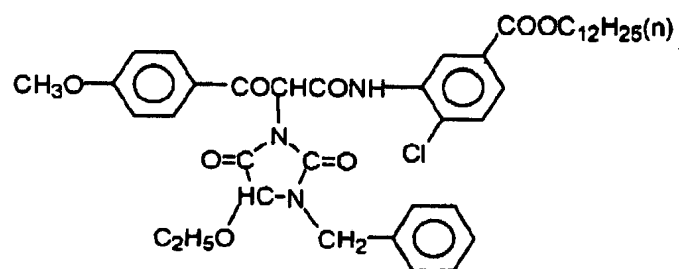


ExY-1

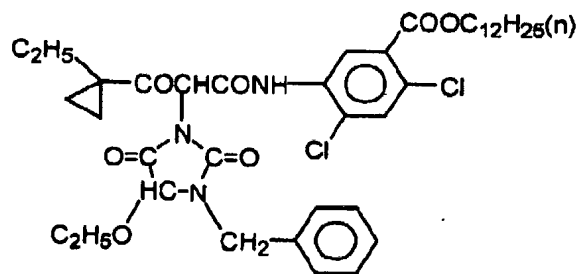
82



ExY-2



ExY-3

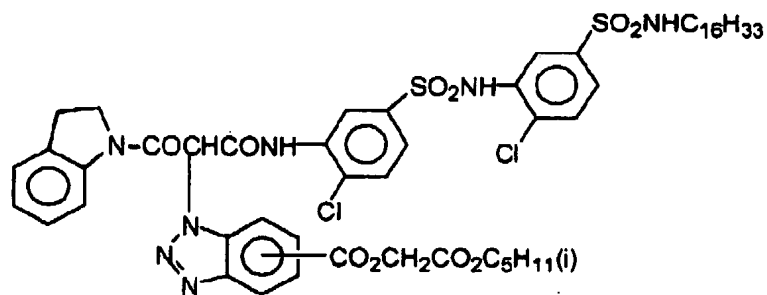


【0261】

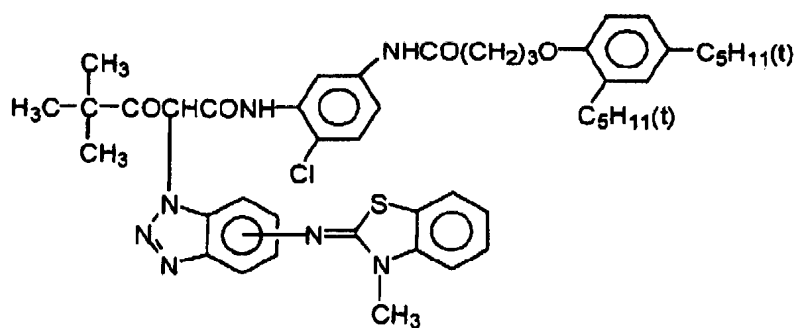
【化22】

ExY-4⁸³

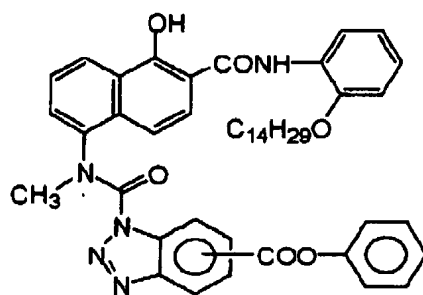
84



ExY-5



ExG-1

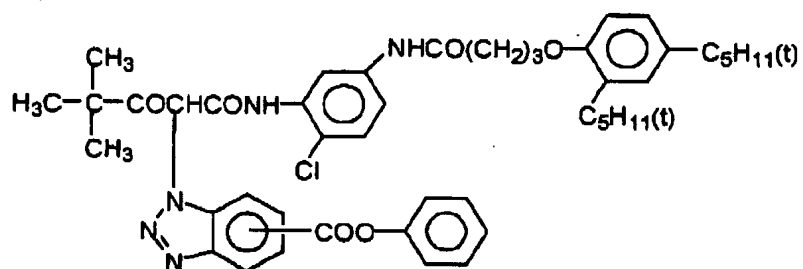


[0262]

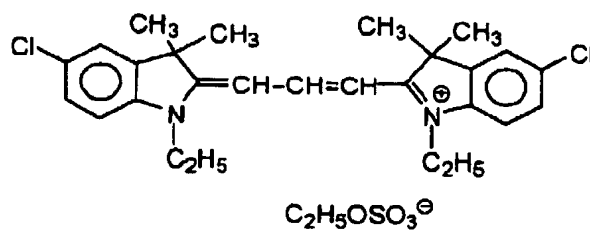
[化23]

85
ExY-6

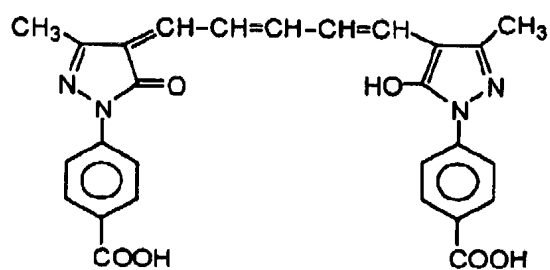
86



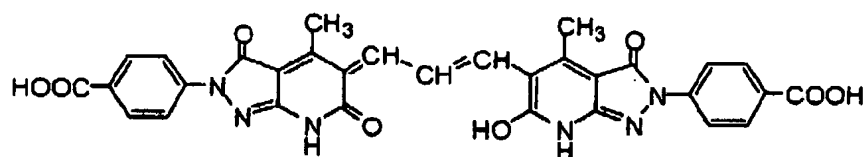
ExF-1



ExF-2



ExF-3

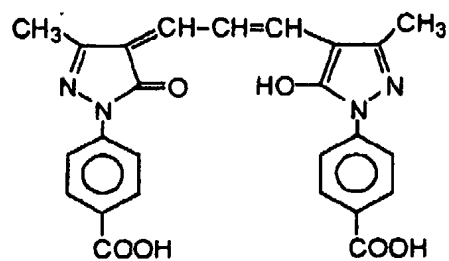


[0263]

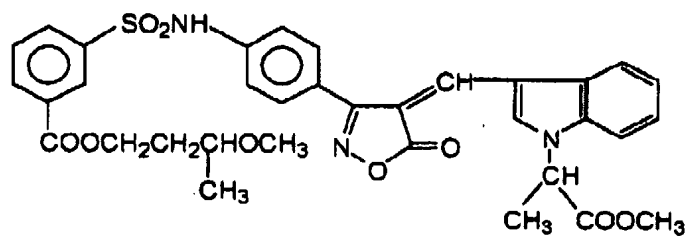
[化24]

ExF-4⁸⁷

88



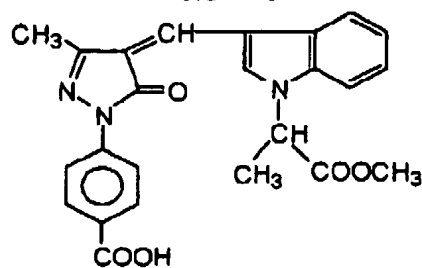
ExF-5



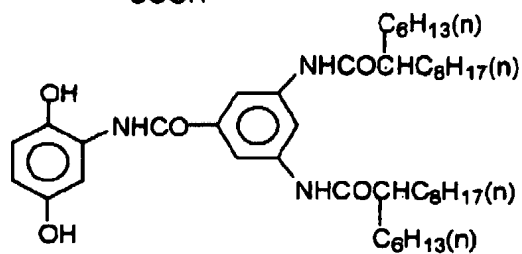
[0264]

ExF-6

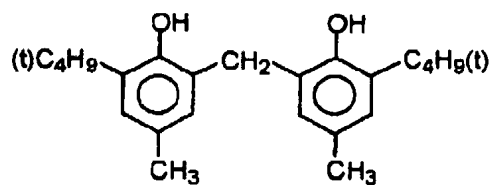
* * [化25]



Cpd-1

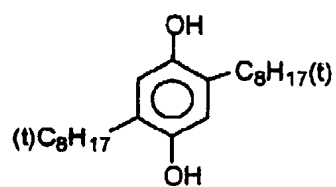


Cpd-2

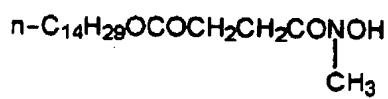


[0265]

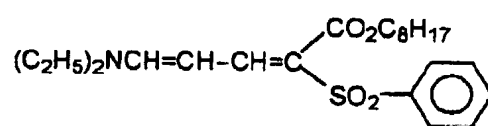
[化26]

89
Cpd-3

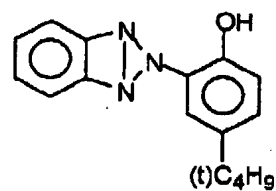
Cpd-4



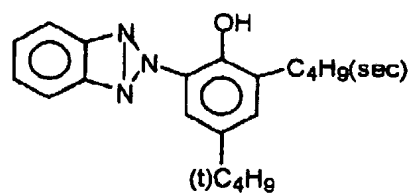
UV-1



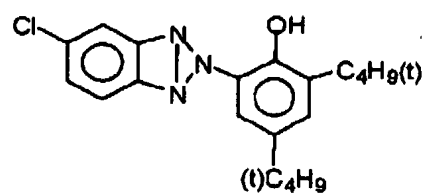
UV-2



UV-3



UV-4



[0266]

[化27]

⁹¹
HBS-1

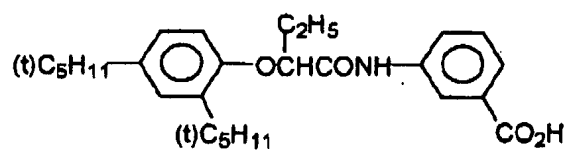
トリクレジルホスフェート

92

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



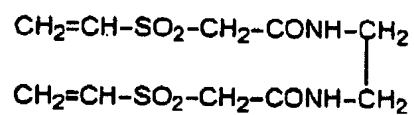
HBS-4

トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

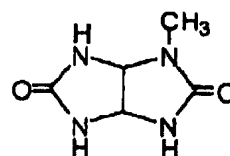
[0267]

[化28]

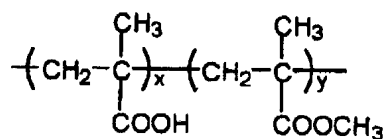
H-1



S-1

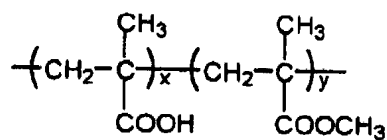


B-1

 $x/y=10/90$ (重量比)

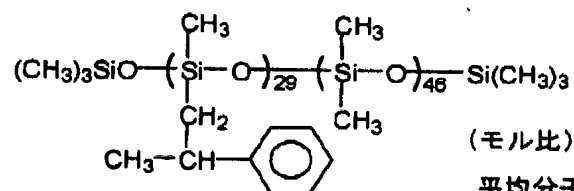
平均分子量：約35,000

B-2

 $x/y=40/60$ (重量比)

平均分子量：約20,000

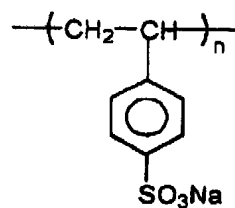
B-3



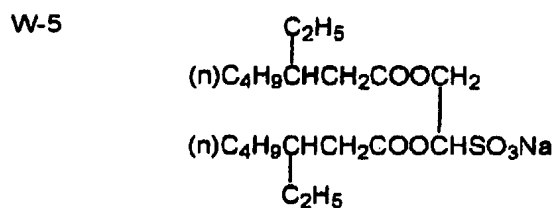
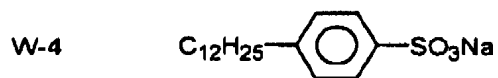
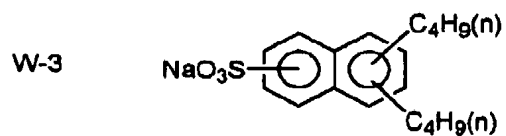
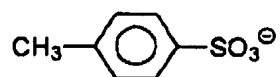
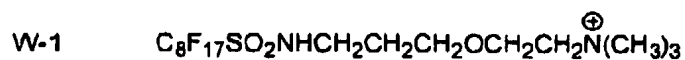
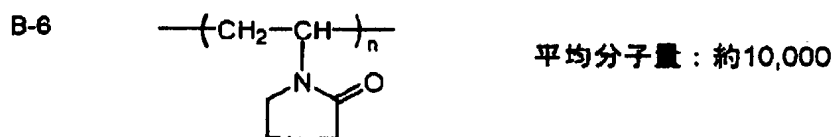
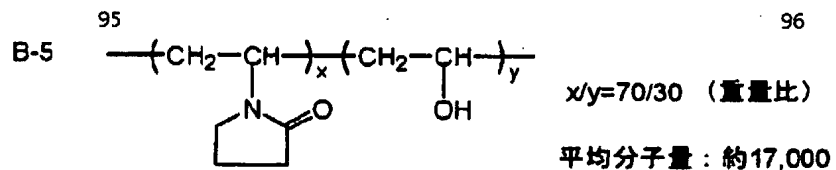
(モル比)

平均分子量：約8,000

B-4

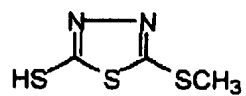


平均分子量：約750,000



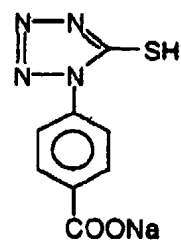
97

F-1

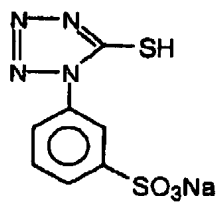


98

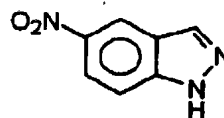
F-2



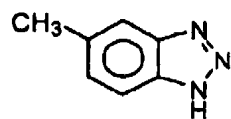
F-3



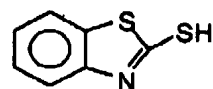
F-4



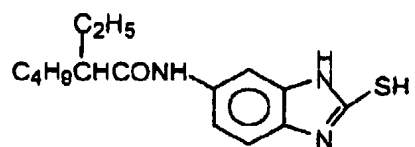
F-5



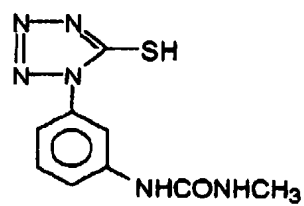
F-6



F-7



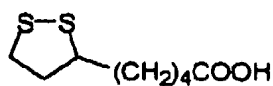
F-8



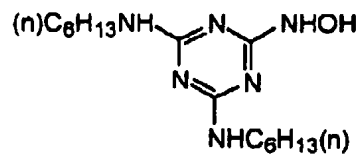
[0270]

[化31]

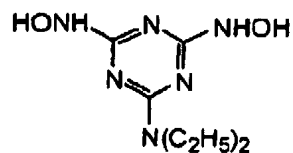
F-9



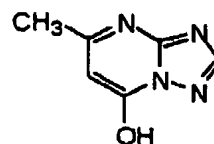
F-10



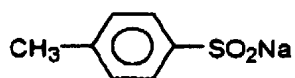
F-11



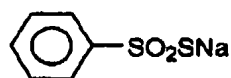
F-12



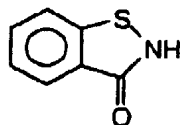
F-13



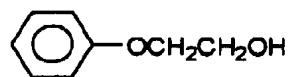
F-14



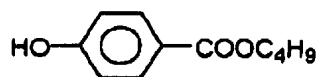
F-15



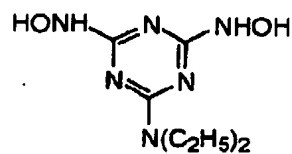
F-16



F-17

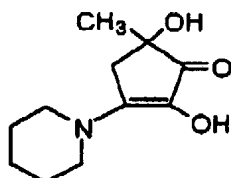


F-18



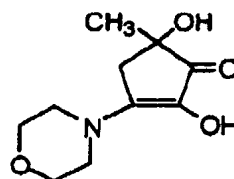
【0271】

F-19



* * 【化32】

F-20



【0272】これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フィルム(株)製ゼラチンフィルターSC-39(カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士

写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0273】処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現象	3分 5秒	37.8 °C	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0 °C	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 mL	5L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 mL	3L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 mL	3L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり(24Ex. 1本相当)。

【0274】安定液及び定着液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴(2)へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLで*

*あった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0275】上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0276】以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3,5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N,N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

【0277】

(漂白液)	タンク液(g)	補充液(g)
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第二		
鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1.0L	1.0L
pH[アンモニア水で調整]	4.6	4.0。

【0278】(定着(1)タンク液)上記漂白タンク液 ※6.8)。

と下記定着タンク液の5対95(容量比)混合液(pH※

【0279】

(定着(2))	タンク液(g)	補充液(g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240mL	720 mL

103

104

(750g/L)

イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0L	1.0L
pH〔アンモニア水、酢酸で調整〕	7.4	7.45。

【0280】(水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3m*

*g/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0281】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位g)
ポートルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度10)		
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0.05
1,2,4-トリアゾール		1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン		0.75
水を加えて		1.0L
pH		8.5。

【0282】発色現像液の補充量を半分にして同様の処理を行った。結果を表-6に示す。感度は、かぶりブラ

【0283】

ス0.2の濃度における値であり、試料No. 201の※

【表6】

表 6

試料 No.	基板 粒子乳剤	処理法 沈着法	標準現像		補充量半分		備考
			かぶり	感度	かぶり	感度	
201	b	①	0.15	100	0.12	62	比較例
202	b	②	0.15	130	0.12	73	比較例
203	b	③	0.13	93	0.11	50	比較例
204	d	①	0.14	166	0.12	124	本発明
205	d	②	0.14	180	0.12	146	本発明
206	d	③	0.12	210	0.11	180	本発明
207	e	①	0.13	190	0.11	166	本発明
208	e	②	0.12	210	0.11	170	本発明
209	e	③	0.11	233	0.10	210	本発明

【0284】表6から明らかなように、本発明の乳剤を40★された感材を得ることができることが判る。用いることにより感度が高くかつ現像処理依存性が改良★

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G03C 1/035

識別記号

FI

G03C 1/035

テマコード(参考)

K

L

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307355

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl. G03C 1/035
G03C 1/07

(21)Application number : 10-053517

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 05.03.1998

(72)Inventor : KAWAHARA YUSUKE
OKADA HISAHIRO
KIMURA KO

(30)Priority

Priority number : 09 50290 Priority date : 05.03.1997 Priority country : JP

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide emulsion superior in mono-dispersion performance and high in sensitivity and low in fog improved in pressure resistance by to occupy $\geq 90\%$ of the projection areas of the total silver halide grains and to have \leq a specified value of a variation coefficient in the corresponding circle diameter distribution of the particle allowing specified flat silver halide grains.

SOLUTION: The silver halide emulsion contains the flat silver halide grains having principal (111) faces and an average silver bromide content of ≥ 70 mol.% and an average corresponding circle diameter of $\geq 0.7 \mu\text{m}$ and controlled so that a variation coefficient in the corresponding circle diameter distribution may be $\leq 30\%$, and these flat silver halide grains occupy $\geq 90\%$ of the projection areas of the total silver halide grains. As practicable examples, the flat silver halide grains are formed in the presence of polyalkyleneoxide block copolymer, and at least ≥ 50 number % of the flat grains each has ≥ 10 dislocation lines substantially only in the fringe of each grain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307355

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/035

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

M

A

G

H

1/07

1/07

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-53517

(22) 出願日 平成10年(1998)3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平9-50290

(32) 優先日 平9(1997)3月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 川原 雄介

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 岡田 尚大

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 木村 耕

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57) 【要約】

【課題】 単分散性に優れ、かつ写真諸性能の向上を達成し、しかも圧力特性が改良された超薄平板状ハロゲン化銀を含有する乳剤の提供。

【解決手段】 (111) 主面を有し、平均臭化銀含有率が70m o 1%以上、平均円相当径が0.7μm以上、平均粒子厚さが0.07μm未満である平板状ハロゲン化銀粒子が全投影面積の90%以上を占め、該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (111)主面を有し、平均臭化銀含有率が70mol%以上、平均円相当径が0.7 μ m以上、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である平板状ハロゲン化銀粒子が全投影面積の90%以上を占め、該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 前記平板状ハロゲン化銀粒子がポリアルキレンオキシッドブロックコポリマーの存在下で形成されることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 前記平板状ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が、実質的にフリンジ部のみに10本以上の転位線が局在することを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 前記平板状ハロゲン化銀粒子が粒子表面に潜像形成性化学増感部位を有し、該部位がエビタキシャル配置された少なくとも1種のハロゲン化銀突起部を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真乳剤に関し、詳しくは、高感度かつ低カブリであり、更に圧力特性に優れたハロゲン化銀写真乳剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、写真用のハロゲン化銀乳剤に対する要請はますます厳しく、高感度で、低カブリ、更に圧力特性等に関して一層高水準の要求がなされてきている。

【0003】平板状ハロゲン化銀粒子（以下、平板状粒子ともいう）はその要求に対して盛んに研究されてきており、特に米国特許第4,434,226号、同4,439,520号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,414,306号及び同4,459,353号等にその製法及び使用技術が開示されており、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度／粒状性の関係の改良、平板状粒子の特異的な光学的性質によるシャープネスの向上、カバーリングパワーの向上等の利点が知られている。

【0004】上記平板状粒子の中でも、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である「超薄平板状粒子」含有乳剤が米国特許第4,672,027号、同5,250,403号、同5,470,698号及び同5,494,789号等が開示されており、更なる感度／粒状性、鮮鋭性、省銀化が達成できることが示されている。しかし、これら超薄平板状粒子含有乳剤は粒子径分布が広く、変動係数が30%を超えるものばかりであり、感度、カブリ等の写真性能を更に向上させるためには、より単分散性の優れた超薄平板状粒子を得る必要がある。

【0005】ところで、超薄平板状粒子は、局部的に圧力が加えられると、写真性能が著しく変動するという重大な課題を有していた。平板状粒子の圧力特性を改良する技術として、例えば米国特許第5,061,609号及び同5,061,616号には沃化物を主平面状に薄層の形態で不均一に分布させる技術が、又特開平7-159914号には塩化物を含有する超薄平板状粒子が開示されており、確かに加圧に対する性能変動が減少していることが示されている。しかしながら、これらの技術では圧力特性の課題を解消するには未だ不十分であった。

【0006】一方、特開昭63-220238号、特開平1-201649号及び同1-329231号等には、平板状ハロゲン化銀粒子に転位線を導入させる技術が開示されており、感度、粒状性及びカブリ等の改良されたハロゲン化銀乳剤が得られることが示されている。しかしながら、上記特許に開示された技術では、転位線の高密度化と位置の限定、更に粒子間での均一性が不十分であり、上記種々の写真性能の十分な改良には未だ至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、単分散性に優れ、かつ写真諸性能の向上を達成し、しかも圧力特性が改良された超薄平板状ハロゲン化銀を含有する乳剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

30 【0009】(111)主面を有し、平均臭化銀含有率が70mol%以上、平均円相当径が0.7 μ m以上、平均粒子厚さが0.07 μ m未満である平板状ハロゲン化銀粒子が全投影面積の90%以上を占め、該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

40 【0010】好ましい態様としては、前記平板状ハロゲン化銀粒子がポリアルキレンオキシッドブロックコポリマーの存在下で形成され、前記平板状ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が、実質的にフリンジ部のみに10本以上の転位線が局在すること、前記平板状ハロゲン化銀粒子が粒子表面に潜像形成性化学増感部位を有し、該部位がエビタキシャル配置された少なくとも1種のハロゲン化銀突起部を含むこと、が挙げられる。

【0011】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0012】本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、

(1) (111)主面を有する

(2) 平均臭化銀含有率が70mol%以上

(3) 平均円相当径（平均ECD）が0.7 μ m以上

50 (4) 平均粒子厚さが0.07 μ m未満の平板状ハロゲン化銀粒子が

(5) 全投影面積の90%以上を占め、

(6) 該粒子の円相当径分布の変動係数が30%以下である、ことを特徴とする。

【0013】本発明のハロゲン化銀写真乳剤（以下、単に乳剤ともいう）に含有される全投影面積の90%以上を占める平板状粒子は全て（111）主面を有している。このような平板状粒子は、典型的には三角形もしくは六角形の主面を有しており、粒子の平板状構造は平行な2枚の双晶面を含むことに起因している。

【0014】本発明の乳剤に含有される全投影面積の90%以上を占める平板状粒子は、該乳剤に含有される全ハロゲン化銀に対する平均臭化銀含有率が70mol%以上であり、例えば沃臭化銀、沃塩臭化銀が含まれる。カメラ感度フィルムの場合、平板状粒子は沃化銀を全ハロゲン化銀に対して少なくとも0.25mol%含有することが好ましく、1.0以上4.0mol%未満含有することが更に好ましい。これらの低レベルの沃化銀含有量は本発明の乳剤においても企図される。

【0015】本発明における平板状粒子には、少量の塩化物イオンを含ませることが可能である。米国特許第5,372,927号（Deltan）には、全ハロゲン化銀粒子に対して塩化銀0.4以上20mol%以下及び沃化銀10mol%以下を含有し、残部が臭化銀である超薄平板状粒子を含有した乳剤が開示されており、塩化物イオンの存在は、実際に平板状粒子の厚さの減少に役立つことが開示されている。

【0016】本発明の乳剤は、上記（1）及び（2）に加え、平均円相当径（平均ECD）が0.7 μ m以上であり、かつ平均粒子厚さが0.07 μ m未満である平板状粒子（以下、本発明における0.07 μ m未満の平板状粒子を超薄平板状粒子という）が全投影面積の90%以上を占める。平均ECDを少なくとも0.7 μ mに維持することにより実現される利点は、前記米国特許第5,250,403号等が開示されている。極めて大きな平均ECDを有する乳剤は科学的粒子研究用に調製されることはあるが、写真用途の場合、平均ECDは通常10 μ m未満であり、ほとんどの場合5 μ m未満であり、1~4 μ mの範囲であることが特に好ましい。

【0017】平均粒子厚さが0.07 μ mに達すると、スペクトルの緑色領域及び赤色領域間における反射率の変動がほとんどない。更に、平均粒子厚さ0.08~0.20 μ mの範囲を有する平板状粒子含有乳剤と比較して、マイナスブルー反射率と青色反射率との間の差は大きくない。可視領域における露光波長からの反射率の大きさのデカップリングにより、緑色及び赤色感色性乳剤（及びより低程度青色感色性乳剤）が同一もしくは類似の平板状粒子含有乳剤を用いて構成できる点でフィルム構成が簡略化される。もし平板状粒子の平均粒子厚さを0.07 μ m未満に薄くするならば、可視スペクトル内で観察される平均反射率も減少する。

【0018】従って、平均粒子厚さを0.05 μ m未満に維持することが好ましい。一般的に、沈殿法によって都合よく実現される最小の平均粒子厚さが好ましい。このようにして、平均粒子厚さが約0.03~0.05 μ mの範囲である超薄平板状粒子含有乳剤が容易に実現される。

【0019】本発明における超薄平板状粒子は、円相当径分布の変動係数（COV）が30%以下であることを特徴とするが、20%以下であることが更に好ましい。ここで本発明における「変動係数」とは、粒子の円相当径（ECD）の標準偏差を平均ECDで割った商に100を乗じた値である。本発明においては、円相当径分布の変動係数が30%以下の超薄平板状粒子を「単分散性に優れた超薄平板状粒子」と称し、又それを含有する乳剤を「単分散性に優れた乳剤」と呼ぶ。単分散性に優れた乳剤では、粒子調製後の増感過程において粒子間で均一に増感がかかり易くなること等が推定され、本発明者らはかつて得ることができなかった高感度かつ低カブリな超薄平板状粒子含有乳剤を得ることができた。

【0020】前記米国特許第5,250,403号及び同5,494,789号等が開示されている超薄平板状粒子含有乳剤は、何れも変動係数の値が大きいものばかりであり、本発明の乳剤とはこの点で大きく異なる。

【0021】次に、本発明の乳剤の調製法について説明する。

【0022】ハロゲン化銀粒子の製造過程は、微細なハロゲン化銀核を形成する核形成過程、平板状粒子以外の粒子をオストワルド熟成により消滅させる熟成過程、所望のサイズにまで粒子を成長させる成長過程に大別される。本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子の製造過程は前記米国特許に開示されている調製法を適宜適用できるが、従来の調製法に対して次に示す調製法（1）乃至（3）に変更することにより、本発明の乳剤、即ち単分散性に優れた乳剤が得られる。

【0023】調製法（1）

天然メチオニン含量を減少させる処理をしていないゼラチン状解こう剤を用いて核形成を行い、存在するゼラチン状解こう剤を適度に酸化処理してメチオニンを所望量除去した後及び／又は予め酸化処理を施してメチオニンを実質的に除去したゼラチン状解こう剤を添加した後で、粒子成長を行うことが好ましい。即ち、核形成時に存在していたメチオニンを実質的に全部除去するのではなく、所望量のメチオニンを成長時にも意図的に残存させておくことを意味する。ここで「所望量」とは、単分散性に優れた超薄平板状粒子を得るのに適した量であり、実験的に求めることができる。又、「適度に酸化処理する」とは、前記所望量のメチオニンを残存させるのに適した酸化処理のことであり、酸化剤の種類・濃度、添加条件等によって任意に制御することができる。

【0024】調製法（2）

前記調製法(1)において、核形成開始前から成長過程終了直前までの何れかの間でポリアルキレンオキシドブロックコポリマーが添加されることが好ましい。更には、核形成開始前から成長過程開始までの何れかの間で前記コポリマーを添加することが特に好ましい。

【0025】調製法(3)

天然メチオニン含量を減少させる処理をしていないゼラチン状解こう剤を用いて核形成を行い、存在するゼラチン状解こう剤を十分に酸化処理してメチオニンを実質的に除去した後及び／又は予め酸化処理を施してメチオニンを実質的に除去したゼラチン状解こう剤を添加した後で粒子成長を行うという過程において、核形成開始前から成長過程終了直前までの何れかの間でポリアルキレンオキシドブロックコポリマーが添加されることが好ましい。更には、核形成開始前から成長過程開始までの何れかの間で前記コポリマーを添加することが特に好ましい。

【0026】単分散性に優れた超薄平板状粒子を得るのに前記調製法(1)乃至(3)が好ましく適用できる理由として、発明者らは以下のように推定した。

【0027】所望量のメチオニン及び／又はポリアルキレンオキシドブロックコポリマー存在下で少なくとも粒子成長を行うことによって、粒子成長中でも側面方向への成長抑制性が作用していると推定され、これが単分散性に優れた超薄平板状粒子を得ることに起因していると考えられる。即ち、粒子成長時には側面方向のみでなく主平面方向(厚み方向)にも成長が進行すると推定されるので、核形成過程で形成されるハロゲン化銀核はできる限り小さい方が好ましく、その粒子厚さは、具体的には0.05 μ m未満であることが好ましい。微小なハロゲン化銀核を形成するためには、前記コポリマーが核形成開始前には既に添加されていることが好ましく、更に低分子量ゼラチンを使用して低温環境下で核形成を行うことが特に好ましい。ここで低分子量ゼラチンとは重量平均分子量が70,000以下であり、低温環境下とは5℃以上40℃未満である。

【0028】前記調製法(1)乃至(3)は、何れの方法を適用しても本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子を調製することが可能であるが、ポリアルキレンオキシドブロックコポリマーの存在下で調製されるのが好ましく、即ち調製法(2)又は(3)の方法が特に好ましい。

【0029】本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子の調製過程で好ましく使用される上記ポリアルキレンオキシドブロックコポリマーとしては、例えば米国特許第5,210,013号に開示されている化合物が好ましく使用できる。

【0030】本発明の乳剤は、該乳剤に含有される超薄平板状粒子の個数の50%以上が、実質的にフリンジ部のみに10本以上の転位線が局在することが好ましい。

本発明者らは、転位線を粒子内及び粒子間で均一に、更に高密度かつフリンジ部に高度に局在化させることによって、超薄平板状粒子の圧力特性が顕著に改良されることを見出した。

【0031】本発明では、転位線が前記したように粒子のフリンジ部に局在化され、又高密度であることが好ましいが、ハロゲン化銀結晶の転位線に関しては①C.

R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 6

36 (1956), ②C. R. Berry, D. C. S

kilman, J. Appl. Phys., 35, 21

65 (1964), ③J. F. Hamilton, Ph

ot. Sci. Eng., 11, 57 (1967), ④

T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci.

Jap., 34, 16 (1971), ⑤T. Shi

ozawa, J. Soc. Phot. Sci. Ja

p., 35, 213 (1972)等の文献があり、X線

回折法又は低温透過型電子顕微鏡を用いた直接的観察方法により解析できる。

【0032】本発明でいう「フリンジ部」とは超薄平板状粒子の外周のことを指し、詳しくは平板状粒子の辺から中心にかけての沃化銀の分布において、辺側から見て最初にある点の沃化銀含有率が粒子全体の平均沃化銀含有率を越えた点もしくは下回った点の外側を指す。透過型電子顕微鏡を用いて転位線を直接観察する場合、転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して乳剤から取り出した超薄平板状粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに乗せ、電子線による損傷(例えば、プリントアウト)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。

【0033】超薄平板状粒子の場合、上述した電子顕微鏡を用いて撮影した粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置と本数を求めることができる。尚、電子線に対する試料の傾斜角度によって転位線は見えたり見えなかったりするので、転位線を漏れ無く観察するには同一粒子についてできるだけ多くの試料傾斜角度での粒子写真を観察して転位線の存在位置を求める必要がある。

【0034】本発明において、「実質的にフリンジ部のみに転位線が局在する」とは、超薄平板状粒子のフリンジ部以外に転位線を3本以上含まないことを意味し、その平板状粒子をフリンジ転位型超薄平板状粒子ともいう。高密度フリンジ転位型平板状粒子の中でも、フリンジ部以外に3本以上の転位線を有する粒子(主平面転位型超薄平板状粒子ともいう)はフリンジ転位型超薄平板状粒子とは区別する。フリンジ転位型超薄平板状粒子、主平面転位型超薄平板状粒子それぞれが乳剤粒子中に占める割合は、粒子200個について転位線を直接観察して求めることができる。

【0035】本発明において、ハロゲン化銀のフリンジ転位型超薄平板状粒子が超薄平板状粒子の個数の50%

以上をしめることが好ましく、更に好ましくは、70%以上、特に好ましくは80%以上である。当該フリンジ転位型超薄平板状粒子がハロゲン化銀粒子の個数の50%以上であると、各粒子の均質性、効率的な化学増感、潜像サイトの集中化という効果が顕著になり好ましい。

【0036】本発明では高圧型電子顕微鏡を用いて同一粒子に対して5°ステップで傾斜角度を変え、4通りの粒子写真を撮影して、転位線の存在位置と本数を求めることができる。

【0037】本発明は、1粒子当たりフリンジ部に10本以上の転位線を含む超薄平板状粒子が全平板状粒子の個数の50%以上を占めることが好ましく、それにより転位が高密度となりやすい。当該個数が50%未満では、粒状性、階調、抗かぶり性等の改善が十分ではないこともある。当該粒子は好ましくは60%以上、特に好ましくは70乃至100%を占めるのがよい。又全平板状粒子の個数の50%以上を占めるのは、好ましくは50本以上、特に好ましくは100本以上の転位線を有する超薄平板状粒子である。転位線が密集して存在する場合、又は転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の本数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることができる。

【0038】次に、本発明において、粒子間で均一な高密度でかつフリンジ部に高度に局在化させた転位線を導入する方法について説明する。

【0039】通常の転位線導入法の場合は高沃化銀相を成長させた後に低沃化銀相を成長させることにより達成されるが、本発明におけるような粒子厚さが0.07μm未満の超薄平板状粒子が主な場合、前記通常の転位線導入方法では粒子間で均一な高密度でかつフリンジ部に高度に局在化させた転位線を導入することが不可能であるばかりでなく、粒子厚さが0.07μm未満である超薄平板状粒子を形成することそのものが困難であることが判明した。本発明者らは、以下の技術を利用することによって、超薄平板状粒子に粒子間で均一に高密度でかつフリンジ部に高度に局在化させた転位線を導入することが可能であることを見出した。

【0040】(1) 沃素イオンの反応速度を制御しながら沃素イオンを導入すること、例えば、沃素イオン放出剤と該沃素イオン放出剤の沃素イオンの放出速度を調整する調整剤とを併用する。

【0041】(2) 高沃化銀相成長後にpAgを8.5以下に低下させて低沃化銀相を成長させる。

【0042】(1) についての説明をする。(1)の手法で特に著しい効果を得るには、式(1)で表される沃化物イオン放出剤を用いて沃化物イオンを急激に生成せしめながら粒子形成を行う。

【0043】式(1)で表される沃化物イオン放出剤

は、前記の特開平2-68538号にて個々のハロゲン化銀の粒子内及び粒子間のハロゲン組成を均一にするために使用する化合物と部分的に重複する。

【0044】しかしながら、式(1)で表される沃化物イオン放出剤の存在下で沃化物イオンを急激に生成せしめることによりハロゲン化銀粒子形成を行うことによって、高感度で粒状性等が良いハロゲン化銀乳剤を得られることを本発明者らが見出したのは予想外のことであった。

【0045】本発明の下記の式(1)で表される沃化物イオン放出剤について詳細に説明する。

【0046】式(1) $R-I$

式中、Rは塩基、及び/又は求核試薬との反応により沃素原子を沃化銀イオンの形で放出する1価の有機残基を表す。

【0047】式(1)で表される化合物について更に詳細に説明すると、Rは、例えば炭素数1~30のアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~3のアルキニル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数7~30のアラルキル基、炭素数4~30の複素環基、炭素数1~30のアシル基、カルバモイル基、炭素数2~30のアルキル又はアリールオキシカルボニル基、炭素数1~30のアルキル、又はアリールスルホニル基、スルファモイル基が好ましい。

【0048】Rとしては炭素数20以下の上記の基が好ましく、12以下の上記の基が特に好ましい。炭素数は溶解性、添加量の点で上記の範囲のものが好ましい。

【0049】また、Rは置換されていることが好ましく、好ましい置換基としては以下のものが挙げられ、該置換基が他の置換基で更に置換されていてもよい。

【0050】例えば、ハロゲン原子(例えば弗素、塩素、臭素、沃素)、アルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、アルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、アルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル)、アラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-メチルフェニル)、複素環基(例えば、ピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホリル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、ナフトキシ)、アミノ基(例えば、無置換アミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アニリノ)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、ウレイド基(例えば無置換ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド)、ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ)、スルファモイル基(例えば、スルフ

ァモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、ベンゼンスルホニル)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル、フェニルスルフィニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ヒパロイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、リン酸アミド基(例えば、N、N-ジエチルリン酸アミド)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、ニトロ基である。

【0051】Rの更に好ましい置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、O、N又はSを少なくとも1個含有する5又は6員の複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びニトロ基である。

【0052】Rの特に好ましい置換基は、アルキレン基に置換する場合はヒドロキシ基、カルバモイル基、低級アルキルスルホニル基又はスルホ基(その塩を含む)であり、フェニレン基に置換する場合はスルホ基(その塩を含む)である。

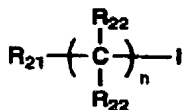
【0053】式(I)の化合物は、好ましくは以下の式(II)又は式(III)で表される化合物である。

【0054】式(II)で表される化合物について説明する。

【0055】

【化1】

式(II)



【0056】式(II)中、R₂₁は電子求引基を表し、R₂₂は水素原子、或いは置換可能な基を表す。

【0057】nは1~6の整数を表し、1~3の整数であることが好ましく、1又は2が特に好ましい。

【0058】R₂₁で表される電子求引基は、好ましくはハメットのσ_p又はσ_m又はσ_lの値が0より大きい有機基である。

【0059】ハメットのσ_p値又はσ_m値は「薬物の構造活性相関」(南江堂刊)96ページ(1979年)

に、またσ_l値は同105ページに記載されており、この表に基づいて選ぶことができる。

【0060】R₂₁として、好ましくは例えば、ハロゲン原子(例えば、弗素、塩素、臭素等)、トリクロロメチル基、シアノ基、ホルミル基、カルボン酸基、スルホン酸基、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、ジエチルカルバモイル)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基)、オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニル基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル基、ジメチルスルファモイル基)、複素環基(例えば、2-チエニル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-メチル-2-ベンズイミダゾリル基、1-テトラゾリル基、2-キノリル基)が挙げられる。R₂₁の炭素含有量は、好ましくは1乃至20の炭素を含む。

【0061】R₂₁で表される置換可能な基の例としてはRの置換基として列挙したものがそのままあてはまる。

【0062】式(II)の化合物に複数含まれるR₂₁は半数以上が水素原子であることが好ましい。分子内に複数あるR₂₁は同じであっても異なっても良い。

【0063】R₂₁、R₂₂は更に置換されていても良く、好ましい置換基としてはRの置換基として列挙したものが挙げられる。

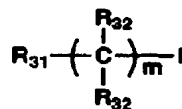
【0064】又、R₂₁とR₂₂、或いは2つ以上のR₂₂が結合して3乃至6員環を形成していても良い。

【0065】次に、式(III)で表される化合物について説明する。

【0066】

【化2】

式(III)



【0067】式(III)中、R₃₁はR₂₁、O-基、R₂₂、S-基、(R₂₁)₂N-基、(R₂₁)₂P-基又はフェニルを表し、R₃₂は水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~3のアルキニル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数7~30のアラルキル基、炭素数4~30の複素環基を表す。炭素数は溶解性、添加量の点で上記の範囲のものが好ましい。

【0068】R₃₁が(R₂₁)₂N-基、(R₂₁)₂P-基を表すとき、それぞれ2つのR₂₁基は同じであっても異なっても良い。R₃₁はR₂₁、O-基であることが好ま

しい。

【0069】 R_{11} 及び m は式(II)の R_{11} 及び n と同義であり、複数の R_{11} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 R_{11} で表される置換可能な基の例としては、 R の置換基として列挙したものがそのままあてはまる。 R_{11} としては水素原子が好ましい。

【0070】 m は1、2、4又は5が好ましく、2が特に好ましい。 R_{11} 、 R_{11} は更に置換されていても良く、好ましい置換基としては R の置換基として列挙したものが挙げられる。

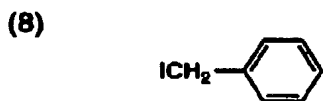
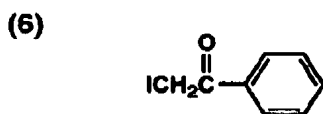
10

【0071】又、 R_{11} と R_{11} 、或いは2つ以上の R_{11} が結合して環を形成していても良い。

【0072】以下に本発明の式(I)、式(II)及び式(III)で表される化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

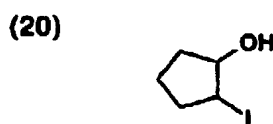
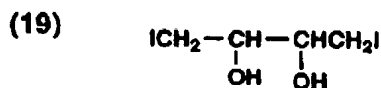
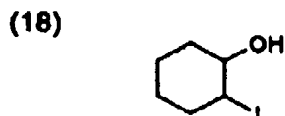
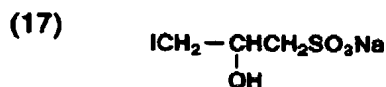
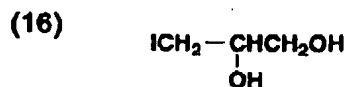
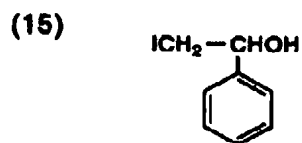
【0073】

【化3】



【0074】

【化4】

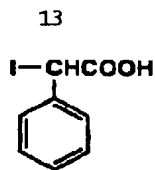


【0075】

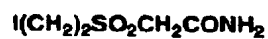
【化5】

40

(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



(26)



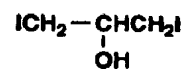
(27)



(28)



(29)



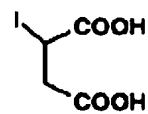
(30)



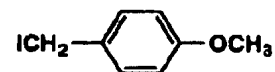
[0076]

[化6]

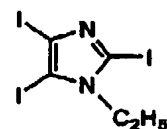
(31)



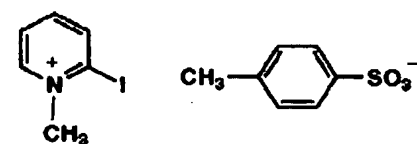
(32)



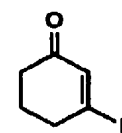
(33)



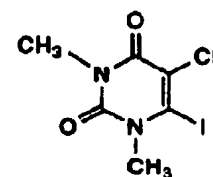
(34)



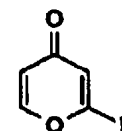
(35)



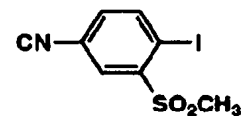
(36)



(37)



(38)

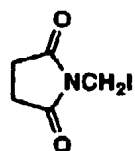


(9)

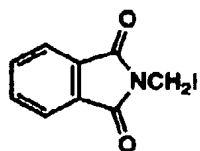
特開平 10-307355

(39)

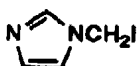
15



(40)



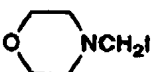
(41)



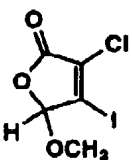
(42)



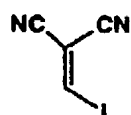
(43)



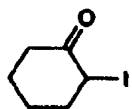
(44)



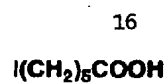
(45)



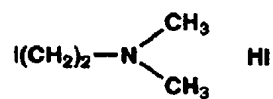
(46)



(47)



(48)



(49)



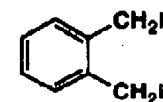
(50)



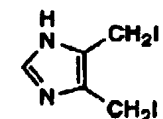
(51)



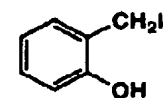
(52)



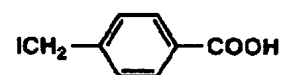
(53)



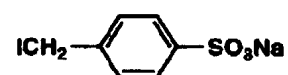
(54)



(55)



(56)



(57)



[0079]

[化9]

40

[0078]

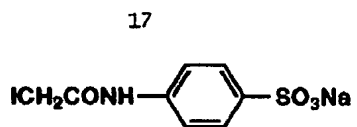
[化8]

(10)

特開平10-307355

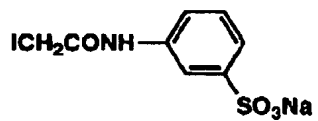
18

(58)

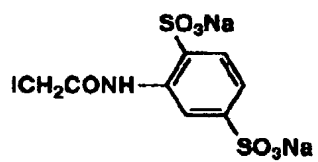


[0080]
[化10]

(59)

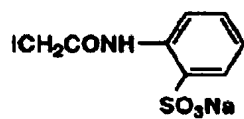


(60)

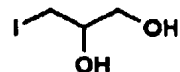


10

(61)



(62)

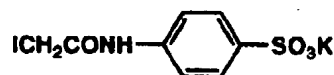


20

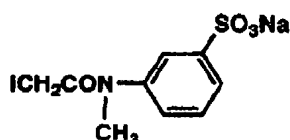
(63)



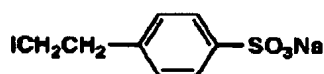
(64)



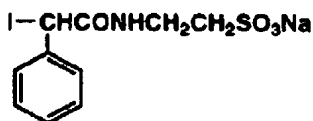
(65)



(66)



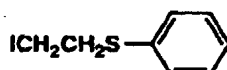
(67)



(68)



(69)



【0081】沃化物イオン放出剤は次の合成法に準じて合成することができる。

【0082】J. Am. Chem. Soc., 76, 3227-8 (1954), J. Org. Chem., 16, 798 (1951), Chem. Ber., 97, 390 (1964), Org. Synth., V, 478 (1973), J. Chem. Soc., 1951, 1851, J. Org. Chem., 19, 1571 (1954), J. Chem. Soc., 1952, 142, J. Chem. Soc., 1955, 1383, Angew. Chem., Int. Ed., 11, 229 (1972), Chem. Comm., 1971, 1112.

【0083】沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基及び／又は求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。

【0084】例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドロキシベ

ンゼン類、メルカプタン類、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、スルフィド類が挙げられる。

【0085】本発明の乳剤の製造に際して、塩基や求核試薬の濃度、添加方法、又、反応液の温度をコントロールすることにより沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

【0086】沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1 \times 10^{-7} \sim 20 \text{ M}$ (mol/l)であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ M}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \text{ M}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ M}$ である。

【0087】濃度が20Mを下回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して少なく維持できるため好ましい。

【0088】又、 1×10^{-7} を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【0089】好ましい温度範囲は30～80℃であり、より好ましくは35～75℃、特に好ましくは35～60℃である。

【0090】温度が80℃を上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、30℃を下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【0091】本発明の乳剤を製造する際、沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液pHの変化を用いても良い。

【0092】この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましいpHの範囲はpH調節後のpHが2～12であり、より好ましくは3～11、特に好ましくは5～10、最も好ましくは7.5～10.0である。pH7の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【0093】又、求核試薬と塩基を併用しても良く、この時もpHを上記の範囲でコントロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしても良い。

【0094】沃化物イオン放出剤から放出される沃化物イオンの量の好ましい範囲は、全ハロゲン化銀量に対して0.1～20モル%であり、より好ましくは0.3～15モル%、特に好ましくは1～10モル%であるが、目的に応じて選んで良い。20モル%を超えると一般に現像速度が遅れるため好ましくない。

【0095】沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。

【0096】沃化物イオン放出剤からの沃化物イオン放出速度について具体的に述べる。例えば、転位線導入過程において沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を平板状粒子のエッジに形成することは、転位線を高密度に導入する上で好ましい。もしも沃化物イオンの供給速度が遅すぎる、つまり沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成する時間が長すぎると、その間に沃化銀を含むハロゲン化銀相は再溶解してしまい転位線密度は減少してしまう。一方、沃化物イオンをゆっくり供給することは沃化物イオンのローカリティー（不均一分布）を生じない。つまり粒子内及び粒子間で均一な転位線導入を行う上で好ましい。

【0097】従って、大切なことは沃化物イオンを急激に、しかもローカリティーを生じないように生成せしめることである。沃化物イオンのローカリティーが大きい領域が出来てしまうのは、粒子形成容器の反応液中に沃化物イオン放出剤、或いはこれと併用する沃化物イオン放出調節剤を添加する時、この添加口付近に生じる添加物の局所的な濃度の不均一分布に対して沃化物イオン放

出反応が速すぎるからである。

【0098】放出された沃化物イオンがホスト粒子に沈着する時間は極めて速く、粒子成長はこの沃化物イオンのローカリティーの大きい添加口付近の領域で起こるため、粒子間で不均一な粒子成長が起こる。ゆえに、沃化物イオンのローカリティーを生じないような沃化物イオン放出速度を選ばなければならない。

【0099】従来の方法（例えば沃化カリウム水溶液を添加する）では、例え沃化カリウム水溶液などを希釈して添加するなどしても沃化物イオンをフリーな状態で添加するため、沃化物イオンのローカリティーを少なくしようとしても限界がある。つまり、従来の方法では粒子内及び粒子間の不均一なく粒子形成を行うことは困難であった。しかし、沃化物イオン放出速度をコントロールすることが出来ることにより、従来の方法に比べて沃化物イオンのローカリティーを少なくできる。

【0100】本発明者らは沃化物イオンのローカリティーが大きい従来の沃化物イオン供給法を用いて平板状粒子の転位導入を行おうとすると実質的にフリンジ部のみに限定して高密度な転位を粒子内及び粒子間で均質に導入することができないと考え、沃化物イオンのローカリティーが少ない沃化物イオンを急激に生成せしめる方法を用いて平板状粒子への転位導入を試みた。その結果、転位線を高密度に保ったまま平板状粒子のフリンジ部に高度に局在して導入でき、一粒子内及び粒子間同士で均質に転位を分布させることを本発明者らは見出した。

【0101】沃化物イオン放出速度は、前記のように温度、沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の濃度をコントロールすることで決定でき、目的に応じて選んで良い。

【0102】好ましい沃化物イオン放出速度は、粒子形成容器の反応液中に存在する沃化物イオン放出剤の全重量の100乃至50%が連続した180秒以内1秒以上に沃化物イオンの放出を完了する速度であり、より好ましくは120秒以内に、特に好ましくは60秒以内に沃化物イオンの放出を完了する速度である。

【0103】上記「連続した180秒以内」とは、沃化物イオン放出反応が連続している間の180秒以内をいい、その連続した反応中の任意の時点から起算して沃化物イオン放出時間を計測して良い。

【0104】又、沃化物イオン放出反応期を2回以上に分割した時は最初の沃化物イオン放出反応期の任意の時点或いは2回目以降の沃化物イオン放出反応期の任意の時点から起算してその時に反応液中に存在する沃化物イオン放出剤からの沃化物イオン放出速度を求めて良い。

【0105】180秒を超えると一般に放出速度が遅く、又1秒未満では放出速度が速すぎて使用条件が限られる。又50%未満であっても同様である。

【0106】又、粒子形成容器の反応液中に存在する沃化物イオン放出剤の100乃至70%が連続した180

10

20

30

40

50

秒以内に沃化物イオンの放出を完了する速度はより好ましく、更に、好ましくは100乃至80%が、特に好ましくは100乃至90%が連続した180秒以内に沃化物イオンの放出を完了する速度である。

【0107】沃化物イオンを急激に生成せしめる反応が、沃化物イオン放出剤濃度と沃化物イオン放出調節剤濃度に実質的に比例する2次反応で表される場合（水中、40℃）、本発明において好ましいのは2次反応速度定数が1000乃至 5×10^{-3} ($M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)であり、より好ましくは 100 乃至 5×10^{-2} ($M^{-1} \cdot \text{s} \times 10$

化合物番号	沃化物イオン放出調節剤	k
11	水酸化物イオン	1.3
1	亜硫酸イオン	1×10^{-3} 以下
2	亜硫酸イオン	0.29
58	亜硫酸イオン	0.49
63	亜硫酸イオン	1.5
22	水酸化物イオン	720

沃化物イオン放出のコントロールは次のような方法が好ましい。即ち、粒子形成容器が反応液中に添加された既に均一に分布している沃化物イオン放出剤からpH、求核性物質の濃度、温度などを変化させることにより、通常は低pHから高pHへの変化により、沃化物イオンを反応液の全体で均一にコントロールしながら放出させる方法である。

【0109】沃化物イオン放出時にpHを上げるためのアルカリ、併用する求核性物質は沃化物イオン放出剤が全体に均一に分布している状態で添加することが好ましい。

【0110】次に前記(2)について説明する。

【0111】(2)は、基盤となる粒子各々のエッジ部に高沃化銀相を形成した後、その外側にハロゲン化銀シェルを形成する際にpAgを8.5以下に低下させて、シェル（低沃化銀相）を形成することによって達成することができる。

【0112】高沃化銀相の形成は、pAgは、8.0以下が好ましく、より好ましくは、6.0～8.0で行う。

【0113】溶液中のpAgは銀イオン濃度の対数にマイナス1を掛けた数字で、当業界で知られる通常の方法で測定される。

【0114】前記2つの導入方法は単独で利用しても良いが、2つを同時に併用することによって更に大きな効果を示すことが判明した。

【0115】本発明の乳剤は、粒子表面に潜像形成性化学増感部位を有し、該部位がエビタキシャル配置された少なくとも1種のハロゲン化銀突起部を含む超薄平板状粒子を含有することが好ましい。即ち、硫黄に代表されるカルコゲン増感及び／又は金増感等の化学増感が、エビタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部に少なくとも施されていることを意味する。

* ec^{-1})であり、特に好ましくは10乃至0.1 ($M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)である。

【0108】実質的に2次反応であるとは、相関係数が1.0乃至0.8であることをいう。沃化物イオン放出剤の濃度が 10^{-4} 乃至 $10^{-3}M$ 、沃化物イオン放出調節剤の濃度が 10^{-3} 乃至 $10^{-4}M$ の範囲で、水中、40℃の条件下において擬1次反応とみなせる条件下で測定した代表的な2次反応速度定数k ($M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)を挙げると、以下の通りである

【0116】基盤となる超薄平板状粒子（以下「ホスト平板粒子」と呼ぶこともある）の選択された部位にハロゲン化銀突起部をエビタキシャル配置することにより、像様露光での光子吸収により放出された伝導帯電子の増感部位への競争が減少され、よって感度が向上することが一般的にいられている。米国特許第4,435,501号では、ホスト平板粒子の表面の選択された部位に銀塩をエビタキシャル付着することによる感度の向上を開示している。該特許では感度の増加は銀塩のエビタキシャル付着をホスト平板粒子の表面積の小部分に制限したためとしている。

【0117】即ち、ホスト平板粒子の主平面の限定された部分へのエビタキシャル配置は、主平面の全部又は殆どを覆うエビタキシャル配置よりも効率的であり、更に好ましいのは、ホスト平板粒子のエッジに実質的に制限され、且つ主平面への被覆量が限定されるエビタキシャル配置であり、更に効率的で好ましいのは、ホスト平板粒子のコーナー或いはその近傍又は他の別個の部位に制限されるエビタキシャル配置である。ホスト平板粒子それ自体の主平面のコーナーの間隔は、光電子競争をほぼ最大感度が実現できる程度に十分減少させる。前記米国特許では、エビタキシャル付着速度を遅くすることにより、ホスト平板粒子へのエビタキシャル配置部位の数を減少できることが開示されている。よって、本発明においても、ホスト平板粒子の表面積にエビタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の表面積の小部分に制限することが好ましく、コーナー又はその近傍に制限されることが特に好ましい。具体的には50%未満であることが好ましく、30%未満であることが更に好ましい。又、エビタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部の銀量は、ホスト平板粒子の銀量に対して0.3以上25%以下であることが好ましく、0.5以上15%以下であることが更に好ましい。

【0118】本発明の最も好ましい態様の1つとしては、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部はホスト平板粒子のコーナー又はその近傍の制限された位置に形成されることが好ましく、これを達成するための方法としては公知の方法を適用することができる。前記米国特許では、分光増感色素やアミノアザインデン類を部位指向体 (site director) として吸着させる方法が開示されており、本発明においても好ましく適用できる。

【0119】ホスト平板粒子である超薄平板状粒子の構造的崩壊を回避するために、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部は、その総溶解度がホスト平板粒子を形成するハロゲン化銀の総溶解度よりも高いことが好ましい。よって、エピタキシャル配置されるハロゲン化銀突起部は、具体的には塩化銀であることが好ましい。

【0120】塩化銀は、臭化銀のように面心立方格子構造を形成するので、エピタキシャル付着を容易にする。超薄平板状粒子の構造的な一体性を保持するために、エピタキシャル付着は、超薄平板状粒子を形成するハロゲン化物の溶解性を制限する条件下で行われることが好ましい。しかし、エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部のハロゲン化物が、ホスト平板粒子からのものであることが意図される場合がある。即ち、少量の臭化物及び場合によっては沃化物を含有する塩化銀突起部が具体的に意図される。

【0121】本発明の乳剤においては、超薄平板状粒子中にドーパントを含有することが好ましい。ここで「ドーパント」とは、超薄平板状粒子を形成するハロゲン化銀の面心立方結晶格子構造内に組み込まれる銀及びハロゲン化物イオン以外の物質を意味する。ドーパントの導入は、高濃度での導入及び／又は粒子核形成前、粒子核形成中又は粒子核形成直後に導入される場合は、形成中の超薄平板状粒子の厚さを増加させる原因になるが、本発明においては、粒子成長過程で導入させることが好ましく、この場合は厚さの増加を引き起こさないという効果がある。よってドーパントは、粒子成長過程の初期に適当量導入しそのまま継続するか、粒子成長過程の後期段階で導入することが好ましい。又、ドーパントは、超薄平板状粒子の厚さの増加を完全に回避しながら、後述するハロゲン化銀突起部を形成するときに導入することも可能である。一部分を超薄平板状粒子に導入し、残部をハロゲン化銀突起部に導入することも可能であり、特に好ましい。上記ドーパントは種々の公知のドーパントを適用できるが、特開平8-69069号に記載されているドーパントが特に好ましい。

【0122】本発明の乳剤は、硫黄に代表されるカルコゲン及び／又は金による化学増感が施されていることが好ましい。エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部を有する超薄平板状粒子の場合は、それ自体で硫黄及び／又は金を用いた実質的に最適な化学増感により得ら

れるのに匹敵する程度にまで感度を増加させるが、その上にハロゲン化銀をエピタキシャル配置した超薄平板状粒子に化学増感が施されると、更に感度が増加するため好ましい。

【0123】化学増感法は公知の方法を適用でき、例えばResearch Disclosure (以下、RD)、1989年12月、アイテム308119、セクションIII「化学増感」に記載されている。化学増感剤も、公知の種々のものを適用できる。特にエピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部を有する超薄平板状粒子の場合は、硫黄増感剤を、ミドルカルコゲン (典型的には硫黄) 及び貴金属 (典型的には金) 化学増感剤と組み合わせる用いることが好ましい。意図する硫黄増感剤には、米国特許第3,271,157号、同3,574,628号及び同3,737,313号に記載されているチオエーテル類が含まれる。好ましい硫黄増感剤は、米国特許第2,222,264号、同2,448,534号及び同3,320,069号に記載されているチオシアネート類である。又好ましい種類のミドルカルコゲン増感剤は、米国特許第4,749,646号及び同4,810,626号に記載されている種類のテトラ置換ミドルカルコゲン尿素である。

【0124】本発明の超薄平板状粒子含有乳剤は、特定波長域の光に対する感度を増加させるために、分光増感を施されていることが好ましい。分光増感法、分光増感色素は、公知の種々のものを適用でき、例えばRD、1989年12月、アイテム308119、セクションI V「分光増感及び減感」に記載されている。エピタキシャル配置されたハロゲン化銀突起部を有する超薄平板状粒子の場合は、前述したようにエピタキシャル付着時に部位指向体として既に分光増感色素が吸着されている場合が多いため、特に有利である。この場合、エピタキシャル付着時に添加する分光増感色素は適宜選択して使用することが好ましく、必要に応じて増感工程で更に分光増感色素を追加することも可能である。

【0125】本発明の乳剤は、更に何れかの通常の方法により、種々の写真感光材料に使用することができる。1つの態様としては、例えば少なくとも2層のハロゲン化銀乳剤層を有する多層写真感光材料に使用するのに適し、又カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルムのような多層写真感光材料である場合、上層側に塗設した乳剤層は下層側のそれより短い波長の光に感光する場合が多い。

【0126】本発明の乳剤は下層で感光することを意図しているマイナスブルー光の散乱が大きく減少し、透過性に優れており、上層のハロゲン化銀乳剤層にも好ましく適用できる。

【0127】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、ハロゲ

ン化物イオン濃度は、銀に対するモル% (M%) で表す。

[0128] 実施例1

(乳剤A)

(薄い平板状粒子 比較) 攪拌機を備えた容器に、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルを入れた。AgNO₃溶液とハロゲン化物(KBrとKIをそれぞれ98.5M%及び1.5M%)溶液(両方2.5M)とを、ヨウ臭化銀0.01335モルを生成するのに十分な量でバランスをとり、同時に添加することにより達成された核形成中、pBrとpHは、最初に反応器内溶液で設定された値にほぼ維持された。核形成に続いて、温度を9分間で54℃に上昇させた。反応器とその内容物とを、この温度で9分間保持した後、石灰処理骨ゼラチン100gを水1.5リットルに溶解した溶液を54℃で反応器に添加した。次に、pHを5.90に上昇させ、1M KBr溶液を反応器に添加した。核形成から24.5分後、成長段階が始まり、その間に2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液を、(a)成長しているハロゲン化銀結晶中のヨウ化物レベルを4.125M%に均一に維持すること、及び(b)ヨウ臭化銀が0.848モル生成するまで、反応器内pBrを、核形成と成長の始まる前に上記したKBrの添加により得られた値に維持するように比例させて添加した(53.33分間、一定流量)。その後、1M KBrを添加して過剰Br⁻濃度を調整し、pBrが2.20になるまで添加を行った。続いて、2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流入を再開した(添加流量を加速し、セグメント初期流量:セグメント最終流量=1:12.6)。又、添加は反応器内のpBrが2.20を維持するように2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流量を調節しながら行った。その結果、ヨウ臭化銀が合計19.5モル(4.125M%)生成した。AgNO₃、AgI及びKBrの添加が完了したとき、生じた乳剤を凝集洗浄し、pHとpBrをそれぞれ保存値6と2.5に調整した。得られた乳剤を、走査電子顕微鏡(SEM)により調査した。総粒子投影面積の99.5%を超える割合を平板状粒子が占めていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.88μmであり、それらの変動係数COVは32であった。平板状粒子が、存在する粒子のほぼ全てを占めているので、平均粒子厚さを下記の色素吸着法を用いて測定した。飽和被覆量に必要とされる1,1'-ジエチル-2,2'-シアニン色素のレベルを測定し、この色素の溶液吸収係数が77,300リットル/モル^{cm}であり、1モル当たりの部位面積を0.566nm²とし

て、表面積についての式を解いた。色素吸着測定から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.140μmであった。

[0129] (乳剤B)

(超薄平板状粒子 比較) 攪拌機を備えた容器に、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルを入れた。AgNO₃溶液とハロゲン化物(KBrとKIをそれぞれ98.5M%及び1.5M%)溶液(両方2.5M)とを、ヨウ臭化銀0.01335モルを生成するのに十分な量でバランスをとり、同時に添加することにより達成された核形成中、pBrとpHは、最初に反応器内溶液で設定された値にほぼ維持された。核形成に続いて、Oxone(商標)(2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄, Aldrich製)128mgを水20mlに溶解した溶液を添加することにより反応器内ゼラチンを迅速に酸化し、温度を9分間で54℃に上昇させた。反応器とその内容物とを、この温度で9分間保持した後、メチオニン酸化石灰処理骨ゼラチン100gを水1.5リットルに溶解した溶液を54℃で反応器に添加した。次に、pHを5.90に上昇させ、1M KBr 122.5mlを反応器に添加した。核形成から24.5分後、成長段階が始まり、その間に2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液を、(a)成長しているハロゲン化銀結晶中のヨウ化物レベルを4.125M%に均一に維持すること、及び(b)ヨウ臭化銀が0.848モル生成するまで、反応器内pBrを、核形成と成長の始まる前に上記したKBrの添加により得られた値に維持するように比例させて添加した(53.33分間、一定流量)。その後、1M KBr溶液を添加して過剰Br⁻濃度を増加させ、pBrが1.28になるまで添加を行った。続いて、2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流入を再開した(添加流量を加速し、セグメント初期流量:セグメント最終流量=1:12.6)。又、添加は反応器内のpBrが1.28を維持するように2.8M KBr及びAgI(Lippmann)の0.148M懸濁液の流量を調節しながら行った。その結果、ヨウ臭化銀が合計9モル(4.125M%)生成した。AgNO₃、AgI及びKBrの添加が完了したとき、生じた乳剤層を凝集洗浄し、pHとpBrをそれぞれ保存値6と2.5に調整した。得られた乳剤を、乳剤Aと同様に調査した。総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が(111)面で、平均ECDは1.91μmであり、それらのCOVは37であった。平板状粒子が、存在する粒子のほぼ全てを占めているので、平均粒子厚さを乳剤Aについて記載したのと同様に色素吸着法を用いて測定した。色素吸着測定から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.0

63 μm であった。

【0130】〈乳剤C〉

（超薄平板状粒子 本発明）攪拌機を備えた容器に、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルを入れた。AgNO₃溶液とハロゲン化物（KBrとKIをそれぞれ98.5M%及び1.5M%）溶液（両方2.5M）とを、ヨウ臭化銀0.01335モルを生成するのに十分な量でバランスをとり、同時に添加することにより達成された核形成中、pBrとpHは、最初に反応器内溶液で設定された値にほぼ維持された。核形成に続いて、Oxone（商標）（2KHSO₅・KHSO₄・K₂SO₄ Aldrich製）30mgを水20mlに溶解した溶液を添加することにより反応器内ゼラチンを迅速に酸化し、温度を9分間で54℃に上昇させた。反応器とその内容物とを、この温度で9分間保持した後、メチオン酸化石灰処理骨ゼラチン100gを水1.5リットルに溶解した溶液を54℃で反応器に添加した。次に、pHを5.90に上昇させ、1M KBr 122.5mlを反応器に添加した。核形成から24.5分後、成長段階が始まり、その間に2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI（Lippmann）の0.148M懸濁液を、（a）成長しているハロゲン化銀結晶中のヨウ化物レベルを4.125M%に均一に維持すること、及び（b）ヨウ臭化銀が0.848モル生成するまで、反応器内pBrを、核形成と成長の始まる前に上記したKBrの添加により得られた値に維持するように比例させて添加した（53.33分間、一定流量）。その後、1M

KBr溶液を添加して過剰Br⁻濃度を増加させ、pBrが1.28になるまで添加を行った。続いて、2.5M AgNO₃、2.8M KBr及びAgI（Lippmann）の0.148M懸濁液の流入を再開した（添加流量を加速し、セグメント初期流量：セグメント最終流量=1:12.6）。又、添加は反応器内のpBrが1.28を維持するように2.8MKBr及びAgI（Lippmann）の0.148M懸濁液の流量を調節しながら行った。その結果、ヨウ臭化銀が合計9モル（4.125M%I）生成した。AgNO₃、AgI及びKBrの添加が完了したとき、生じた乳剤層を凝集洗浄し、pHとpBrをそれぞれ保存値6と2.5に調整した。得られた乳剤を、乳剤Aと同様にして調査した。総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が（111）面で、平均ECDは1.89 μm であり、それらのCOVは29であった。平板状粒子が、存在する粒子のほぼ全てを占めているので、平均粒子厚さを乳剤Aについて記載したのと同様に色素吸着法を用いて測定した。色素吸着測定から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.064 μm であった。

【0131】〈乳剤D〉

（超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Cの調製過程において、石灰処理骨ゼラチン3.75g、KBr4.76g、消泡剤、及び39℃でpHを1.8に調整するのに十分な量の硫酸、及び水6リットルの他に、攪拌機に予めポリアルキレンオキシドブロックコポリマーとして旭電化（株）製PLURONIC L-101（商品名）を1.15g含有させた以外は乳剤Cと同様に調製した。得られた乳剤を乳剤Aと同様にして調査した結果、総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。乳剤粒子の平均ECDは1.88 μm であり、それらのCOVは26であった。色素吸着法から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.065 μm であった。

【0132】〈乳剤E〉

（超薄平板状粒子 本発明）攪拌機に予め含有させる旭電化（株）製PLURONIC L-101（商品名）の量を2.05gに変更した以外は乳剤Dと同様に調製した。得られた乳剤を乳剤Aと同様にして調査した結果、総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が（111）面で、平均ECDは1.87 μm であり、それらのCOVは23であった。色素吸着法から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.066 μm であった。

【0133】〈乳剤F〉

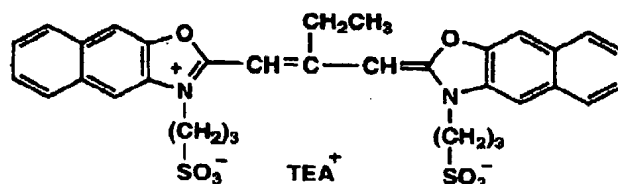
（超薄平板状粒子 本発明）攪拌機に予め含有させる旭電化（株）製PLURONIC L-101（商品名）の量を3.45gに変更した以外は乳剤Dと同様に調製した。得られた乳剤を乳剤Aと同様にして調査した結果、総粒子投影面積の99.5%を超える割合が平板状粒子により占められていた。この乳剤は主平面が（111）面で、平均ECDは1.84 μm であり、それらのCOVは19であった。色素吸着法から求めた乳剤粒子の平均厚さは、0.068 μm であった。

【0134】〈増感工程〉次に、上記のようにして得られた乳剤A～Fそれぞれに、次に示す増感を施した。各乳剤試料0.5モルを40℃で溶融し、AgNO₃溶液とKI溶液を同時添加することによりpBrを約4に調整した。このとき、AgNO₃溶液とKI溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀が12%AgIであるような比で添加した。次に、分光増感色素1乃至3を合計被覆率が約70%になるように1:1:1の割合で添加した。その後、チオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸カリウムを添加して最適に化学増感を施した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン（TAI）、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール（PMT）を添加した。全ての成分を添加後、混合物を60℃に加熱して増感を完了させ、冷却後、更にPMTを添加した。

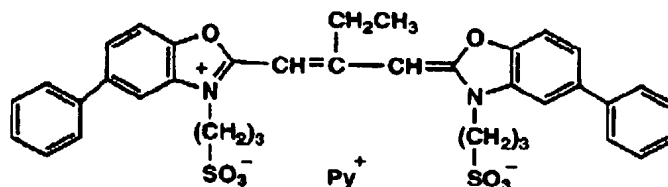
【0135】〈単層感光材料作製〉増感が施された乳剤

A～Fを、灰色銀ハレーション防止層で被覆した酢酸セルロースフィルム支持体にそれぞれ塗布し、この乳剤層を、界面活性剤とビス（ビニルスルホニル）メタン硬膜剤（ゼラチン総重量に対して1.75重量%）とを含有する4.3g/m²ゼラチン層でオーバーコートした。乳剤塗布量は0.646gAg/m²であり、この層に*

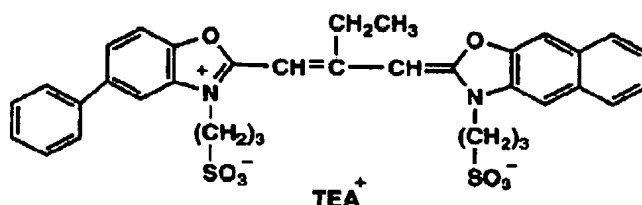
増感色素1



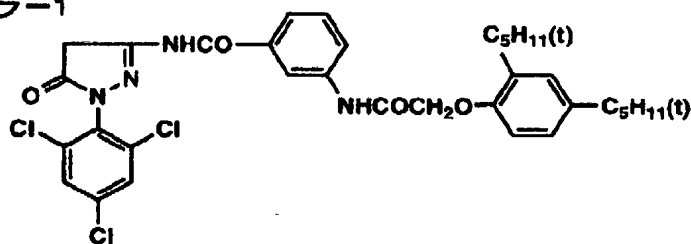
増感色素2



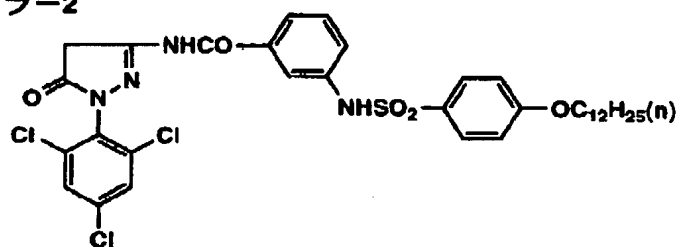
増感色素3



カブラー1



カブラー2



【0137】このようにして得られた試料1～6を、それぞれ白色光にて0.01秒ウェッジ露光し、以下の処

*は、カブラー1及び2、界面活性剤及びゼラチン総量1.08g/m²も含有させた。このようにして、乳剤A～Fに対してそれぞれ単層感光材料1～6を得、試料1～6とする。

【0136】

【化11】

理工程に従って発色現像した。

50 【0138】

【表1】

処理工程	処理時間	処理温度 (°C)
発色現像	3分15秒	38±0.3
漂白	45秒	38±2.0
定着	1分30秒	38±2.0
安定	60秒	38±5.0
乾燥	1分	55±5.0

(発色現像)

水	800ml
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル) アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20% ※【0141】

硫酸を用いてpH10.06に調整する。 ※

(漂白液)

水	700ml
1,3ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)アンモニウム	125g
エチレンジアミン四酢酸	2.0g
硝酸ナトリウム	40g
臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	40g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を 30★【0142】

用いてpH4.4に調整する。 ★

(定着液)

水	800ml
チオシアン酸アンモニウム	120g
チオ硫酸アンモニウム	150g
亜硫酸ナトリウム	15g
エチレンジアミン四酢酸	2g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を ☆【0143】

用いてpH6.2に調整する。 ☆

(安定液)

水	900ml
ジメチロール尿素	0.5g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2g
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1g
シロキサン(UCC製 L-77)	0.1g
アンモニア水	0.5ml

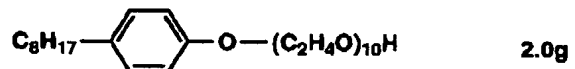
【0144】

【化12】

*【0139】発色現像、漂白液、定着液、安定液は、以下のものを使用した。

【0140】

*



50 【0145】水を加えて1リットルとし、アンモニア水

又は50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。その後、光学濃度計（コニカ製PDA-65型）を用いて感度及びカブリを測定した。

【0146】（評価）

—感度—

カブリ+0.2の濃度を与える露光量E（Eは単位；ルクス・秒で表す）の逆数の対数の相対値で表した。*

試料 No.	乳剤	PLURONIC含有量 (g)	平均円相当径 (μ m)	変動係数 (%)	平均厚さ (μ m)	感度	カブリ	備考
1	A	—	1.88	32	0.140	100	0.21	比較例
2	B	—	1.91	37	0.063	107	0.22	比較例
3	C	—	1.89	29	0.064	113	0.20	本発明
4	D	1.15	1.88	26	0.055	116	0.18	本発明
5	E	2.05	1.87	23	0.056	121	0.16	本発明
6	F	3.45	1.84	19	0.058	129	0.11	本発明

【0150】表2から明らかなように、本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子（乳剤C～Fを使用）を含有する試料3乃至6は、乳剤A及び乳剤Bを使用した試料1及び2と比較して高感度で、かつ低カブリであり、円相当径の分布が狭くなるほどその効果は著しく増大していることが分かる。以上から、超薄平板状粒子において円相当径の単分散性を達成することにより、従来に無かった高感度かつ低カブリな写真乳剤を得ることができ

【0151】実施例2

（乳剤G）

（転位線導入超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Eの調製過程において、成長過程の一部を下記のように変更する以外は同様に調製した。全銀量の70%に相当する平板状粒子が生成された時点でAgNO₃、KBr及びAgIの添加を中断し、KI水溶液を3分間に渡って一定流量で添加した。この時のKIの添加量は、前記全銀量の70%に相当する平板状粒子の4%に相当するAgI粒子を生成し得る量である。この後、全銀量の30%に相当する残りのAgNO₃、及びKBrの添加を再開した。この間の反応器内のpBr及びpHは、上記乳剤Eのそれらと同じ値を維持するようにし、その後は乳剤Eと同様に洗浄、調整した。

【0152】（乳剤H）

（転位線導入超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Eの調製過程において、成長過程の一部を下記のように変更する以外は同様に調製した。全銀量の70%に相当する平板状粒子が生成された時点でAgNO₃、KBr及びAgIの添加を中断し、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を前記乳剤FにおけるKIと同モル量添加し、続いて亜硫酸ナトリウム水溶液をp-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウムの1.5倍モル量添加した。更にNaOH水溶液でpHを9.0に調整して8分間保持し、沃素イオンを生成させた後、pHを5.9に戻した。この後、全銀量の30%に相当する残りのAgNO₃、及びKBrの添加を再開した。この間の反応器内のpBr及びpHは、上記乳剤

*【0147】—カブリ—

未露光部での光学絶対濃度で表した。

【0148】試料1の感度を100としたときのそれぞれの相対感度及びカブリを表2に示す。

【0149】

【表2】

Eのそれらと同じ値を維持するようにした。その後は乳剤Eと同様に洗浄、調整した。

【0153】（乳剤I）

（転位線導入超薄平板状粒子 本発明）上記乳剤Hの調製過程において、成長過程の一部を下記のように変更する以外は同様に調製した。pHを5.9に戻した後、全銀量の30%に相当する残りのAgNO₃、及びKBrの添加を再開する際、この添加の間の反応器内のpAgは8.1を維持するようにした。その後は乳剤H、即ち乳剤Eと同様に洗浄、調整した。

【0154】上記乳剤G～Iを乳剤Aと同様に調査した結果、平均円相当径、変動係数、平均厚さは、乳剤Eのそれらとほぼ同様の値を得た。乳剤G～Iの電子顕微鏡による転位線観察の結果を以下の表3に示す。

【0155】（増感及び単層感光材料作製）次に、上記乳剤G～Iそれぞれに実施例1と同様の増感を施した。更に増感が施された乳剤G～Iを使用して実施例1と同様に単層感光材料を作製し、乳剤G～Iに対してそれぞれ単層感光材料7～9を得、試料7～9とする。

【0156】（評価）このようにして得られた試料7～9について、実施例1と同様に感度及びカブリを測定した。実施例1で作製した試料5の感度を100としたときのそれぞれの相対感度及びカブリを以下の表3に示す。

【0157】—圧力特性—

試料5及び試料7～9について、次の方法で圧力特性の評価を行った。相対湿度55%の雰囲気中に3時間以上置いた後、同雰囲気中で、太さ0.1mmφの針で3.5gの荷重を加え、1cm/秒の速さで乳剤面を引っ掻いた。その後実施例1と同様に露光、現像処理した後、5 μ m×1mmの測定スリットで圧力の掛かった部分と圧力のかかっていない部分の濃度を測定した。試料5及び試料7～9それぞれの圧力によるカブリの増加を Δf ogとして、同様に示す。

【0158】

【表3】

37

38

試料 No.	乳剤	フリンジ部のみ 転位の粒子の割合 (%)	10本以上転位を 有する粒子の割合 (%)	感度	カブリ	Δfog
5	E	—	—	100	0.13	0.93
7	G	40	36	109	0.13	0.78
8	H	65	61	115	0.12	0.49
9	I	84	79	121	0.11	0.36

【0159】表3から明らかなように、本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子に転位線を導入することにより、感度／カブリ比が高くなると共に、圧力特性が向上していることが分かる。特にフリンジ部に高密度に局在し

【0160】実施例3

（乳剤J～M）

（エビタキシャル超薄平板状粒子 本発明）増感を施していない上記乳剤E、F、G、Iに、次に示すように銀塩エビタキシャルを含む増感を施し、それぞれ乳剤J～Mとした。

【0161】（エビタキシャル増感）各乳剤0.5モルを40℃で溶解し、AgNO₃溶液とKI溶液を同時添加することによりpBrを約4に調整した。このとき、AgNO₃溶液とKI溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀が12%AgIであるような比で添加した。次に、2M%NaCl（ヨウ臭化銀ホストの最初の量を基準として）を添加後、分光増感色素1乃至3を合計被覆率が約70%になるように1：1：1の割合で添加し、その後、AgNO₃溶液とNaCl溶液のバランスをとったダブルジェット添加により6M%AgClエビタキシーを形成させた。この操作により、エビタキシー成長がホスト平板粒子の主としてコーナーとエッジに生じた。

【0162】続いて上記増感色素1乃至3を追加して最適に分光増感を施した。これより後は実施例1と同様に、チオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸カリウムを添加して最適に化学増感を施した後、TAI、PMTを添加した。全ての成分を添加後、混合物を60℃に加熱して増感を完了させ、冷却後、更にPMTを添加した。

【0163】〈単層感光材料作製〉次に、上記エビタキシャル増感が施された乳剤J～Mを使用して実施例1と同様に単層感光材料を作製し、乳剤J～Mに対してそれぞれ単層感光材料10～13を得、試料10～13とした。このようにして得られた試料10～13について、実施例1と同様に感度及びカブリを測定した。実施例1で得られた試料5の感度を100としたときのそれぞれの相対感度及びカブリを以下の表4に示す。又、試料5及び試料10～13について、実施例2と同様に圧力特性の評価を行いそれぞれの Δfog を得、これも同様に表4に示す。

【0164】

【表4】

試料 No.	乳剤	感度	カブリ	Δfog
5	E	100	0.13	0.93
10	J	112	0.11	0.91
11	K	128	0.09	0.86
12	L	117	0.13	0.74
13	M	131	0.11	0.34

【0165】表4から明らかなように、本発明の単分散性に優れた超薄平板状粒子に、更にエビタキシャルを含む増感を施した試料10～13は、感度／カブリ比に優れ、圧力特性が向上していることが分かる。又、特に試料12及び13では、更に粒子のフリンジ部のみに10本以上の転位線が高密度に局在しており、感度／カブリ比の向上と共に圧力特性が著しく改良されていることが分かる。

【0166】尚、本発明のこれらの超薄平板状粒子を多層写真感材に適用した場合でも、同様の効果を表した。

【0167】

【発明の効果】本発明により単分散性に優れ、高感度でかつ低カブリを達成し、更に圧力特性に優れた超薄平板状粒子含有乳剤を得ることができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-323485

(43)Date of publication of application : 07.12.1993

(51)Int.Cl.

G03C 1/015

G03C 1/035

G03C 1/07

G03C 1/12

(21)Application number : 04-131158

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1992

(72)Inventor : MATSUMOTO ATSUSHI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high sensitive silver halide emulsion suppressed in fogging by containing a silver halide particle arranged by epitaxial growing silver halide as a guest on a host particle which is a normal crystalline silver halide particle having transition in the inner part of the particle.

CONSTITUTION: The host particle is the normal crystalline silver halide particle having transition in the particle and the silver halide particle arranged by epitaxial growing silver halide on the host particle is contained as the guest. And before epitaxial growing, a photosensitizing dyestuff is added. The surface of the normal crystalline silver halide particle is composed of (100) plane. Furthermore, coefficient of variation of particle size distribution is $\leq 20\%$, the average silver iodide content of the host particle is $\leq 10\text{mol}\%$ and halogen composition of the host is composed substantially of silver bromide. The epitaxial growing position of the guest is regulated to be the vertex of the host particle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2811258

[Date of registration] 07.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-323485

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G03C 1/015

1/035

1/07

1/12

審査請求 未請求 請求項の数10(全 35 頁)

(21)出願番号

特願平4-131158

(22)出願日

平成4年(1992)5月22日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 松本 淳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57)【要約】

【目的】高感度でかつ、かぶりを抑えたハロゲン化銀写真乳剤を提供する。

【構成】粒子内部に転位を有する正常晶ハロゲン化銀粒子とホスト粒子とし、ホスト粒子上にゲストとして、ハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子内部に転位を有する正常晶ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、宿主粒子上にゲストとしてハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 エピタキシャル成長前に分光増感色素を添加することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 前記正常晶ハロゲン化銀粒子の表面が主として(100)面から成ることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 粒子サイズ分布の変動係数が20%以下であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 ホスト粒子の平均沃化銀含有率が10mol%以下であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項6】 ゲストのハロゲン組成が実質的に臭化銀から成ることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項7】 ゲストのエピタキシャル成長部位が宿主粒子の頂点であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項8】 少なくとも30%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項9】 ゲスト部分の銀量が宿主粒子の銀量に対して0.001~20mol%であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項10】 エピタキシャル成長により、ゲストとしてハロゲン化銀が配置せしめられた粒子の個数が全粒子数の50%以上であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に写真感度に優れた感光性ハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、写真用ハロゲン化銀乳剤の性能に対する要請はますます厳しく、特に高感化に対して高い水準の要求がなされている。従来のハロゲン化銀乳剤ではこの要求に応えるには不充分であるため、より一層の性能向上が望まれていた。

【0003】ハロゲン化銀粒子の転位の観察に関しては

(1) C.R.Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956)

(2) C.R.Berry, D.C.Skilman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964)

(3) J.F.Hamilton, J. Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1950)

67)

(4) T.Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971)

(4) T.Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972)

等の文献があり、X線回折法または、低温の透過型電子顕微鏡法により結晶中の転位を観察することが可能であること、および故意に結晶に歪を与えることにより結晶中に種々の転位が生じることなどが述べられている。

【0004】これらの文献のハロゲン化銀粒子は写真乳剤形成中に意図して転位を導入したものではないが、積極的に転位を導入したハロゲン化銀粒子としては特開昭63-220238号、特開平1-201649号に記載がある。これらの特許によると、ある程度転位線を導入した平板状粒子は、転位線のない平板状粒子と比較して感度、相反則などの写真特性に優れ、かつこれらを感光材料に用いると鮮鋭性、粒状性に優れることが示されているが、かぶりが高いなどの問題点があり、いまだ満足できるものではない。

【0005】また、正常晶粒子に対して、積極的に転位を導入した例は、これまで報告されていない。ハロゲン化銀宿主粒子上にそのハロゲン化銀とは、組成を異にする銀塩を沈着せしめることによってハロゲン化銀粒子の感度を向上させる技術は、欧州特許出願第0019917号(1980年12月10日公告)や特公平3-45809等に開示されているが、より高感度な粒子に対する効果という点で未だ満足のいくものとはなっていない。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でかぶりを抑えたハロゲン化銀乳剤を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以下(1)~(10)によって達成される。

【0008】(1) 粒子内部に転位を有する正常晶ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、宿主粒子上にゲストとしてハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0009】(2) エピタキシャル成長前に分光増感色素を添加することを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】(3) 前記正常晶ハロゲン化銀粒子の表面が主として(100)面から成ることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0011】(4) 粒子サイズ分布の変動係数が20%以下であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0012】(5) ホスト粒子の平均沃化銀含有率が10

mol %以下であることを特徴とする(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0013】(6) ゲストのハロゲン組成が実質的に臭化銀から成ることを特徴とする(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0014】(7) ゲストのエピタキシャル成長部位がホスト粒子の頂点であることを特徴とする(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0015】(8) 少なくとも30%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0016】(9) ゲスト部分の銀量がホスト粒子の銀量に対して0.001~20mol %であることを特徴とする(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0017】(10) エピタキシャル成長により、ゲストとしてハロゲン化銀が配置せしめられた粒子の個数が全粒子数の50%以上であることを特徴とする(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0018】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0019】本発明のハロゲン化銀写真感光材料における乳剤は、好ましくは、ネガ型ハロゲン化銀粒子であって、その晶形は立方体、8面体、12面体、14面体のような規則的な結晶形を有する粒子(正常晶粒子)であることが好ましい。

【0020】前記乳剤において、好ましくは、粒子の表面は主として(100)面からなる。粒子の表面が主として(100)面からなるとは、粒子の全表面積に占める(100)面の面積の比率P(%)が70%以上の値を示すことにより定義される。更に好ましくは80%以上の値を示す。上記P(%)は、T.Tani, Journal of Imaging Science 29 165 (1985)に記載の方法により求めることができる。

【0021】通常、粒子の表面が主として(100)面からなる粒子の形状を電子顕微鏡で観察すると立方体粒子である。従って、本発明における乳剤粒子の形状は立方体であることが好ましい。

【0022】正常晶粒子の直径としては、0.05~5.0 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.1~2.0 μ mである。サイズ分布の変動係数は20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下である。

【0023】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、その粒子内部に転位を有する。ハロゲン化銀粒子の転位は、たとえばJ.F.Hamilton, Phot.Sci.Eng., 11, 57,

(1967)やT.Shiozawa, J.Soc.Phot.Sci.Japan, 35, 213 (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷

(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25 μ mの厚さの粒子に対し200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、転位の位置および数を求めることができる。

【0024】本発明においては少なくとも30%以上の個数の粒子が、粒子内部に転位線を有する。好ましくは少なくとも30%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有し、特に好ましくは少なくとも80%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有する。

【0025】本発明におけるホストハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は沃臭化銀、臭化銀、塩沃臭化銀である。ホスト粒子の平均沃化銀含有率は10mol %以下であることが好ましい。粒子内部のハロゲン組成の構造は均一型、二重構造型、および多重構造型のいずれでもよく、高沃化銀相が粒子内部、または、粒子表面、または、中間部に存在していてもよい。また粒子内部にハロゲン変換されたハロ塩化銀層、チオシアン酸銀層またはクエン酸銀層を有してもよい。

【0026】本発明において、ハロゲン化銀粒子にハロゲン化銀に転位を導入するには、沃化銀含有率の高いハロゲン化銀をホスト粒子の上に成長させるか、またはいったん沃化銀含有率の高いハロゲン化銀をホスト粒子の上に成長させた後、更に成長を続けさせる。この場合沃化銀含有率の高いハロゲン化銀は沃化銀を30モル%以上含むハロゲン化銀であり、好ましくは純沃化銀である。

【0027】沃化銀を面心立方岩塩結晶構造であるホスト粒子上にエピタキシャル成長により接合する方法は特開昭59-162540に開示されている。この方法によれば、ホスト粒子結晶構造に対して非同型である銀塩を選ぶことによりエピタキシャル成長による付着を行わせることができると記載されている。これによって、ホスト粒子上に沃化銀をエピタキシャル成長させるか、またはエピタキシャル成長させた後再び粒子を成長させることにより、ハロゲン化銀に転位を導入できる。

【0028】沃化銀を用いずハロゲン化銀粒子に転位を導入する方法もある。例えば、ホスト粒子上に微小な突起状の塩化銀を数多く形成した後物理熱成し必要ならば臭化銀にて塩化銀をコンバージョンして塩素を除去する方法を用いることができる。

【0029】上記の方法によれば、まずホスト粒状上に塩化銀微少エピタキシャルが形成される。このとき温度は低い方がよく、好ましくは60℃~30℃である。また、pAgは好ましくは6.0~7.2である。次いで、物理熱成を行う。このとき温度は好ましくは40℃以上である。必要に応じてハロゲン化銀溶剤を添加する

ことができる。前記ハロゲン化銀溶剤には、例えば、チオシアン酸塩、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類が使用され得る。

【0030】その具体例としては、チオシアン酸塩（例えば、米国特許第2,222,264号、同第2,448,534号、同第3,320,069号）、アンモニア、チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3,271,157号、同第3,574,628号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,347号）、チオン化合物（例えば、特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号）、アミン化合物（例えば、特開昭54-100717号）チオ尿素誘導体（例えば、特開昭55-2982号）イミダゾール類（例えば、特開昭54-100717号）、置換メルカプトテトラゾール（例えば、特開昭57-202531号）を挙げられる。

【0031】さらに必要ならば臭化カリウムを添加して塩化銀をハロゲン変換によって除去することができる。臭化カリウムの量は塩化銀の微小エビタキシャルを形成するのに要した銀に対してモル比で100~400%であり、好ましくは100~200%である。

【0032】このような粒子を宿主粒子として、ゲストとしてハロゲン化銀をエビタキシャル成長させる。ゲストの組成は塩化銀、臭化銀、沃化銀又はこれらの混合物を含むが、実質的に臭化銀であることが好ましい。ここでいう“実質的”とは臭化銀エビタキシャル中に、基盤に含まれる沃化銀や塩化銀を少量ならば含んでも構わないことを意味する。これは、基盤粒子を構成するハロゲン化銀の一部は、通常エビタキシャル成長の間に成長溶液に入り込み、臭化銀エビタキシャルに含有されるためである。基盤粒子に臭化銀以外のハロゲン化銀がx mol %含まれる場合、x/3 mol %以下ならば臭化銀エビタキシャル中に含まれても、臭化銀エビタキシャルによる効果を損わない。特開昭58-108526あるいは特公平3-45809では、塩化銀もしくはチオシアン酸銀が溶解度が高く、エビタキシャル沈着するのにより好ましいと述べている。しかし、これらの銀塩は保存安定性、繰り返し再現性などの点で問題がある。実質的に臭化銀エビタキシャルを形成することによって、保存安定性、繰り返し再現性の問題を解決することができる。

【0033】この際添加する硝酸銀及びハロゲンの量は基盤粒子の0.01~20 mol %が好ましく、さらには0.01~5 mol %が好ましく、より好ましくは0.1~5 mol %である。添加時のpAgは7~12が好ましく、さらには7~10が好ましい。添加時の温度は40~70℃が好ましく、40~55℃がより好ましい。エビタキシャル成長させる前に色素を添加する方が好ましい場合もあり、その際の色素添加量は 4×10^{-6} ~ 8×10^{-3} mol / mol Ag が好ましく、 1×10^{-4} ~ 5×1

0^{-3} mol / mol Ag がより好ましく、さらには 8×10^{-3} ~ 2×10^{-3} mol / mol Ag がもっとも好ましい。ハロゲン化銀エビタキシャルの沈着は常用の沈殿技法又はオストワルド熟成技法によって行うことができる。

【0034】本発明においては、エビタキシャル粒子の個数が全粒子の50%以上を占めることが好ましく、さらには65%以上を占めることがより好ましく、80%以上を占めることがもっとも好ましい。また、エビタキシャル成長部位は宿主粒子の頂点であることがより好ましい。

【0035】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P.G. afkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1968)、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0036】乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈殿形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同4,301,241号、同4,150,994号は場合により好ましい。これらは種結晶として用いることもできるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。後者の場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分割して添加あるいは連続的に添加するなどのなかから選んで用いることができる。

【0037】粒子成長を一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1,469,480号、米国特許第3,650,757号、同4,242,445号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀量を減量することも場合により好ましい。さらに溶

液組成の異なる複数の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

【0038】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第2,996,287号、同3,342,605号、同3,415,650号、同3,785,777号、西独公開特許2,556,885号、同2,555,364号に記載されている方法のなかから選んで用いることができる。

【0039】熟成を促進する目的に対して前記のハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀およびハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤を加えると共に反応器中に導入することもできる。別の変形態様として、熟成剤をハロゲン化物塩および銀塩添加段階で独立して導入することもできる。

【0040】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0041】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull.Soc.Sci.Photo.Japan, No. 16, p 30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0042】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を

用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0043】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部分のみ、あるいはシェル部分のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, Y, La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Cd, Hg, Tl, In, Sn, Pb, Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えばCdBr₂, CdCl₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Pb(CH₃COO)₂, K₂[Fe(CN)₆], (NH₄)₂[Fe(CN)₆], K₂IrCl₆, (NH₄)₂RhCl₆, K₂Ru(CN)₆などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせて用いてよい。

【0044】金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例HCl, HBrなど）あるいはハロゲン化アルカリ（例KCl, NaCl, KBr, NaBrなど）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えばAgNO₃）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えばNaCl, KBr, KI）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0045】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S, Se, Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0046】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、湿

元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0047】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T.H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年 (T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5~10、pH5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX 、または R_4PdX 、で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_4 、または K_2PdBr_4 、が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0048】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザイ

ンデン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0049】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-8} である。

【0050】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。

【0051】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類 (例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素等)、セレンケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0052】ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気で成長させるあるいは、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長させるあるいは熱成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0053】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶

10

20

30

40

50

媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0054】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 NaBO_3 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0055】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0056】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール

類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトビリジジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリントリチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0057】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0058】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサ

10

20

30

40

50

ゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0059】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号に記載されている。

【0060】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0061】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進行することも、特開昭58-113, 928号に記載されているように化学増感に先立って進行することも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 4×10^{-8} ~ 8×10^{-3} モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 μ mの場合は約 5×10^{-8} ~ 2×10^{-3} モルがより有効である。

【0062】本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、

および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0063】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0064】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1, 121, 470号あるいは英国特許第923, 045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0065】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GL/RHの順に配列することもできる。

【0066】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順

10

20

30

40

50

に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0067】本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々

添加剤の種類		R D 17643 [1978年12月]
1. 化学増感剤	2 3 頁	
2. 感度上昇剤		
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	
4. 増 白 剤	2 4 頁	
5. かぶり防止 剤、安定剤	24～25頁	
6. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁	
7. ステイン 防止剤	25頁右欄	
8. 色素画像 安定剤	2 5 頁	
9. 硬 膜 剤	2 6 頁	
10. バインダー	2 6 頁	
11. 可塑剤、 潤滑剤	2 7 頁	
12. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	
13. スタチック 防止剤	2 7 頁	
14. マット剤		

＊々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャーItem 17643 (1978年12月)、同Item 18716 (1979年11月) および同Item 307105 (1989年11月) に記載されており、その該当個所を次の表にまとめて示した。

【0068】

【表1】

R D 18716 [1979年11月]	R D 307105 [1989年11月]
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
648頁右欄 ～649頁右欄	866～868頁
647頁右欄	868頁
649頁右欄	868～870頁
649頁右欄 ～650頁左欄	873頁
650頁左欄 ～右欄	872頁
650頁左欄	872頁
651頁左欄	874～875頁
651頁左欄	873～874頁
650頁右欄	876頁
650頁右欄	875～876頁
650頁右欄	876～877頁
	878～879頁

【0069】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性
能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 98

7号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアル
デヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に

添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第4,470,454号、同第4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。

【0070】本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特開平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP317,308A号、米国特許4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0071】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、VII-C~G、および同No.307105、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

【0072】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0073】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0074】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,17

3号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号に記載のものが好ましい。

【0075】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,576,910号、英国特許2,102,137号、欧州特許第341,188A号等に記載されている。

【0076】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII-G項、同No.307105のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素ブレカース基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0077】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No.307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。

【0078】現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0079】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427

10

20

30

40

50

号等に記載の競争カブラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0080】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロ

ヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0081】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願（OLS）第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。

【0082】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロール-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0083】本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げることができる。

【0084】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0085】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A.Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photoqr.Sci.Eng.）, 19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

【0086】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率は、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：
（最大膨潤膜厚-膜厚）/膜厚に従って計算できる。

【0087】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm~20μmの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好まし

い。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含ませることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0088】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0089】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンシルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンシルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0090】また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-*p*-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0091】これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0092】発色現像処理の時間は、通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0093】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理

方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0094】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16, 235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40, 943号、同49-59, 644号、同53-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号、同58-163, 940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ま

しい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0095】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 (pK_a) が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸などが好ましい。

【0096】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0097】本発明において、定着液または漂白定着液には、 pH 調整のために、 pK_a が6.0~9.0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1~10モル/リットル添加することが好ましい。

【0098】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0099】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイバースレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0100】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-19125

8号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0101】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248~253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0102】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288, 838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8, 542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0103】本発明の感光材料の処理における水洗水の pH は、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0104】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレン

テトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防微剤を加えることもできる。上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0105】自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0106】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種ブレイカーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0107】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

【0108】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0109】また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0110】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

実施例1

(1) 乳剤の調製

A. ホスト粒子の調製

a. 乳剤A-1 (種乳剤) の調製

【0111】臭化カリウム0.2g/リットルと、ゼラチン30g/リットルを含む水溶液1.5リットルに、温度を45℃に保ちながらダブルジェット法により硝酸銀0.94モル/リットル水溶液及び臭化カリウム0.94モル/リットル水溶液をpAg7.3に保ちながら添加し、球相当直径0.2μmの臭化銀立方体粒子からなる乳剤A-1を調製した。

b. 乳剤A-2 (8面体ホスト粒子) の調製

【0112】銀原子で0.1モル相当の上記種乳剤A-1と、及びゼラチン30gを含む水溶液1リットルに、温度を70℃に保ちながらダブルジェット法により硝酸銀1.6モル/リットル水溶液及び臭化カリウム1.6モル/リットル水溶液をpAg9に保ちながら添加した。用いた硝酸銀は0.9モルであった。通常のフロキュレーション法により脱塩した。得られた乳剤A-2は球相当直径0.4μmの8面体粒子からなっていた。

c. 乳剤A-3 (立方体ホスト粒子) の調製

【0113】乳剤A-2の調製法において粒子形成中のpAgを7.3に変更し、乳剤A-3を調製した。得られた乳剤A-3は球相当直径0.4μmの立方体粒子からなっていた。

B. 転位を有する粒子の調製

a. 乳剤B-2 (転位を有する8面体粒子) の調製

【0114】前記乳剤A-2 (0.5モル銀) 500gと蒸留水350ccとを混合し76℃に昇温して充分に攪拌した。その後、0.04モル/リットル硝酸銀水溶液及び0.04モル/リットル沃化カリウム水溶液を5分間にわたって添加した。硝酸銀及び沃化カリウムの添加量はホスト粒子の銀量に対して3モル%に相当した。その後、ホスト粒子の銀量に対して50モル%に相当する量の硝酸銀及び臭化カリウムを、各々1.6モル/リットルの水溶液として、pAgを9に保ち60分間かけて添加した。その後、通常のフロキュレーション法により脱塩した。得られた乳剤B-2は球相当直径0.46μmの8面体粒子からなっていた。

b. 乳剤B-3 (転位を有する立方体粒子) の調製

【0115】乳剤B-2の調製法において、ホスト粒子をA-3に変更し、硝酸銀と臭化カリウムを添加するときのpAgを7.0に変更して乳剤B-3を調製した。得られた乳剤B-3は球相当直径0.46μmの立方体粒子からなっていた。

C. 転位の存在しない粒子の調製

a. C-2 (無転位8面体粒子) の調製

乳剤B-2の調製法から沃化銀を形成する工程を除いて、乳剤C-2を調製した。得られた乳剤C-2は8面体粒子からなっていた。

b. C-3 (無転位立方体粒子) の調製

乳剤B-3の調製法から沃化銀を形成する工程を除いて、乳剤C-3を調製した。得られた乳剤C-3は立方体粒子からなっていた。

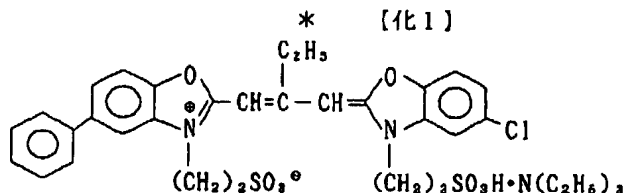
(2) 粒子の転位の観察

【0116】前記乳剤B-2、B-3、C-2、C-3について、透過電子顕微鏡を用い転位の直接観察を行った。加速電圧200kV以上、温度-120℃で観察した。

【0117】乳剤B-2、B-3には転位線が観察された。乳剤B-2、B-3において、ハロゲン化銀粒子

中、無差別にランダムな転位が存在していた。転位が存在する粒子の比率は、いずれも明らかに80%以上であった。

【0118】(3) 分光増感



【0120】(4) エピタキシャル成長により、ゲストとしてハロゲン化銀が配置せしめられた粒子の調製
分光増感された乳剤B-2、B-3、C-2、C-3に対し、各々ホスト粒子の銀量に対して2.1mol%に相当する量の、硝酸銀溶液（濃度1.17mol/リットル）および臭化カリウム溶液（濃度1.68mol/リットル）を1分間にわたってダブルジェット法で添加した。B-2、B-3、C-2、C-3に対して、このようにして得られたエピタキシャル成長部位を有する粒子をD-2、D-3、E-2、E-3とする。

【0121】(5) 化学増感

乳剤B-2、B-3、C-2、C-3、D-2、D-3、E-2、E-3に対し、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸を1/100秒露光した時に最高の感度が出るように添加し、60℃で60分熟成させた。

【0122】(6) 塗布試料の作製およびその評価

以上で調製した各乳剤を、下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記のような塗布量で乳剤および保護層を塗布し塗布試料101~108を作成※30

・トリクレジルフォスフェート	(1.10g/m ²)
・ゼラチン	(2.30g/m ²)
(2) 保護層	
・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩	(0.08g/m ²)
・ゼラチン	(1.80g/m ²)

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した後、連続ウェッジを通して1/100秒間露光し、次に示す工程に従ってカラー現像処理を行った。上記処理済みの試料について緑色のフィルターで濃度測定した。

カラー現像処理工程

工程	処理時間	処理温度
発色現像	2分00秒	40℃
漂白定着	3分00秒	40℃
水洗(1)	20秒	35℃
水洗(2)	20秒	35℃
安定	20秒	35℃
乾燥	50秒	65℃

次に、使用した処理液の組成を記す。

*乳剤B-2、B-3、C-2、C-3に対し、下記の増感色素を 8.0×10^{-4} mol/mol Ag添加した。

【0119】

【化1】

※した。

【0123】(1) 乳剤層

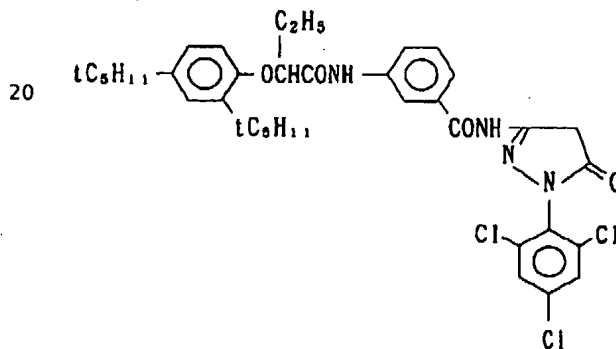
・乳剤……各種の乳剤

(銀 3.6×10^{-2} モル/m²)

・カプラー(1.5 $\times 10^{-2}$ モル/m²)

【0124】

【化2】



【0125】

29

(発色現像液)

ジエチレントリアミン五酢酸
 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸
 亜硫酸ナトリウム
 炭酸カリウム
 臭化カリウム
 ヨウ化カリウム
 ヒドロキシルアミン硫酸塩
 4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミ
 ノ)-2-メチルアニリン硫酸塩

水を加えて

pH

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩
 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩
 亜硫酸ナトリウム
 チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)
 酢酸(98%)
 下記化3に示す漂白促進剤

30

(単位g)

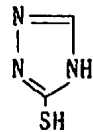
2.0
 3.0
 4.0
 30.0
 1.4
 1.5mg
 2.4
 4.5
 1.0リットル
 10.05
 (単位g)
 90.0
 5.0
 12.0
 260.0ml
 5.0ml
 0.01モル

【0126】

20*【0127】

【化3】

漂白促進剤



*

水を加えて

pH

(水溶液)

1.0リットル

6.0

【0128】水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水して、カルシウムおよびマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下※

※に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム1.5g/リットルを添加した。この液のpHは6.5-7.5の範囲にある。

(安定液)

ホルマリン(37%)
 ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル(平均重合度10)
 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩
 水を加えて

pH

(単位g)

2.0ml
 0.3
 0.05
 1.0リットル
 5.0-8.0

【0129】感度はカブリ上0.2の濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の相対値で表わした。(試料1の塗布1日後の感度を100とした。)以上の

結果を表1に示した。

【0130】

【表2】

表1 実施例1の結果

試料No	乳剤名	晶 形	転 位	エピタキシャル 成長 部位	1 日後の感度	かぶり	
101	B-2	八面体	有	無	100	0.13	比較例
102	B-3	立方体	"	"	108	0.20	"
103	C-2	八面体	無	"	68	0.07	"
104	C-3	立方体	"	"	79	0.10	"
105	D-2	八面体	有	有	125	0.09	本発明
106	D-3	立方体	"	"	146	0.11	"
107	E-2	八面体	無	"	80	0.07	比較例
108	E-3	立方体	"	"	98	0.10	"

【0131】表1から明らかなように、本発明による乳剤D-2、D-3は他の比較例に比べ著しく高感度であり、かつ転位導入によって生じた高かぶりを著しく抑えていることがわかる。

【0132】乳剤B-2に対してエピタキシャル成長させて得られた乳剤D-2とB-2とを比較すると、エピタキシャル形成によって高い感度が実現されることがわかる。

【0133】乳剤C-2に対してエピタキシャル成長させて得られた乳剤E-2とC-2とを比較しても同様のことが言える。

【0134】また、例えば乳剤B-2、D-2、C-2、E-2の比較より、エピタキシャル形成による高感度化の効果およびかぶりの抑制効果は転位線を有する粒子の方が大きいことがわかる。

【0135】また、乳剤B-2、B-3とD-2、D-*

(試料201)

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.18

ゼラチン

1.40

ExM-1

0.18

ExF-1

2.0×10^{-3}

【0138】

40

第2層(中間層)

乳剤G

銀 0.065

2,5-ジ-*t*-ペンタデシルハイドロキノン

0.18

ExC-2

0.020

UV-1

0.060

UV-2

0.080

UV-3

0.10

HBS-1

0.10

HBS-2

0.020

ゼラチン

1.04

*3との比較より、粒子内部に転位線を有する正常晶におけるエピタキシャル形成の効果は立方体粒子の方が大きい。この効果は、C-2、C-3とE-2、E-3の比較より示唆される粒子内部に転位線を有しない正常晶におけるエピタキシャル形成の効果から予想される差よりも大きかった。

【0136】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料201~208を作製した。

(感光層組成) 各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0137】

【0139】

第3層(第1赤感乳剤層)

乳剤A	銀 0.25
乳剤B	銀 0.25
ExS-1	6.9×10^{-3}
ExS-2	1.8×10^{-3}
ExS-3	3.1×10^{-4}
ExC-1	0.17
ExC-4	0.17
ExC-7	0.020
UV-1	0.070
UV-2	0.050
UV-3	0.070
HBS-1	0.060
ゼラチン	0.87

【0140】

第4層(第2赤感乳剤層)

乳剤D	銀 0.80
ExS-1	3.5×10^{-4}
ExS-2	1.6×10^{-5}
ExS-3	5.1×10^{-4}
ExC-1	0.20
ExC-2	0.050
ExC-4	0.20
ExC-5	0.050
ExC-7	0.015
UV-1	0.070
UV-2	0.050
UV-3	0.070
ゼラチン	1.30

【0141】

第5層(第3赤感乳剤層)

乳剤E	銀 1.40
ExS-1	2.4×10^{-4}
ExS-2	1.0×10^{-4}
ExS-3	3.4×10^{-4}
ExC-1	0.097
ExC-2	0.010
ExC-3	0.065
ExC-6	0.020
HBS-1	0.22
HBS-2	0.10
ゼラチン	1.63

【0142】

第6層(中間層)

Cpd-1	0.040
HBS-1	0.020
ゼラチン	0.80

【0143】

第7層(第1緑感乳剤層)

35

乳剤C
 ExS-4
 ExS-5
 ExS-6
 ExM-1
 ExM-2
 ExM-3
 ExY-1
 HBS-1
 HBS-3
 ゼラチン

【0144】

第8層（第2緑感乳剤層）

本発明の乳剤（実施例1のB-2、B-3、C-2、
 C-3、D-2、D-3、E-2、E-3のいずれか）

ExS-4
 ExS-5
 ExS-6
 ExM-2
 ExM-3
 ExY-1
 HBS-1
 HBS-3
 ゼラチン

【0145】

第9層（第3緑感乳剤層）

乳剤E

ExS-4
 ExS-5
 ExS-6
 ExC-1
 ExM-1
 ExM-4
 ExM-5
 HBS-1
 HBS-2
 ゼラチン

【0146】

第10層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀

Cpd-1
 HBS-1
 ゼラチン

【0147】

第11層（第1青感乳剤層）

乳剤C

ExS-7
 ExY-1
 ExY-2

36

銀 0.30
 2.6×10^{-5}
 1.8×10^{-4}
 6.9×10^{-4}
 0.021
 0.26
 0.030
 0.025
 0.10
 0.010
 0.63

銀 0.55
 2.2×10^{-5}
 1.5×10^{-4}
 5.8×10^{-4}
 0.094
 0.026
 0.018
 0.16
 8.0×10^{-5}
 0.50

銀 1.55
 4.6×10^{-5}
 1.0×10^{-4}
 3.9×10^{-4}
 0.015
 0.013
 0.065
 0.019
 0.25
 0.10
 1.54

銀 0.035
 0.080
 0.030
 0.95

銀 0.18
 8.6×10^{-4}
 0.042
 0.72

	37		38
	HBS-1		0.28
	ゼラチン		1.10
【0148】			
	第12層(第2青感乳剤層)		
	乳剤D	銀	0.40
	ExS-7		7.4×10^{-4}
	ExC-7		7.0×10^{-3}
	ExY-2		0.15
	HBS-1		0.050
	ゼラチン		0.78
【0149】			
	第13層(第3青感乳剤層)		
	乳剤F	銀	0.70
	ExS-7		2.8×10^{-4}
	ExY-2		0.20
	HBS-1		0.070
	ゼラチン		0.69
【0150】			
	第14層(第1保護層)		
	乳剤G	銀	0.20
	UV-4		0.11
	UV-5		0.17
	HBS-1		5.0×10^{-3}
	ゼラチン		1.00
【0151】			
	第15層(第2保護層)		
	H-1		0.40
	B-1(直径 1.7 μ m)		5.0×10^{-3}
	B-2(直径 1.7 μ m)		0.10
	B-3		0.10
	S-1		0.20
	ゼラチン		1.20

【0152】更に、各層に保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするため、W-1、W-2、W-3、B-4、B-5、B-6、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14、F-15、F-16、F-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0153】

【表3】

表 2

	平均 AgI 含率 (%)	平均粒径 (μm)	粒 径 に 係 る 変動係数 (%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 ($\frac{37}{27}$ / 中間 / $\frac{12}{11}$) (AgI 含率)	粒子構造 / 形状
乳剤 A	4.0	0.45	27	1	[1/3]	二重構造八面体粒子
B	8.9	0.70	14	1	[3/7]	二重構造八面体粒子
C	2.0	0.55	25	7	—	均一構造平板状粒子
D	9.0	0.65	25	6	[12/59/29]	三重構造平板状粒子
E	9.0	0.85	23	5	[8/59/33]	三重構造平板状粒子
F	14.5	1.25	25	3	[37/63]	二重構造平板状粒子
G	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

39

(21)

特開平 5-323485

40

【0154】表 2 において、

(1) 乳剤 A～F は特開平 2-191938 号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤 A～F は特開平 3-237450 の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

10 (3) 平板状粒子の調製には特開平 1-158426 号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特開平 3-237450 号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0155】

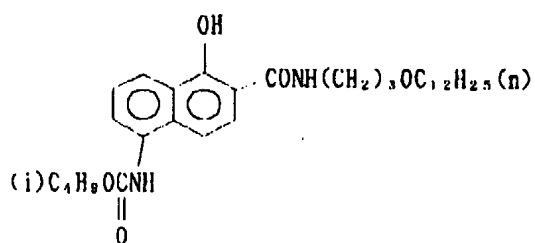
【化 4】

20

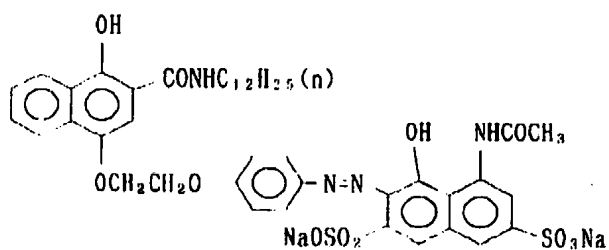
30

41
E x C - 1

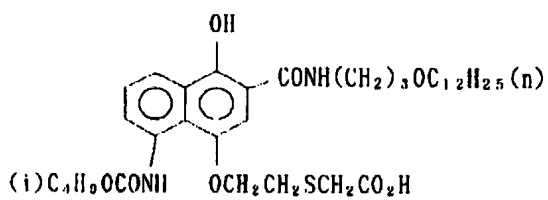
42



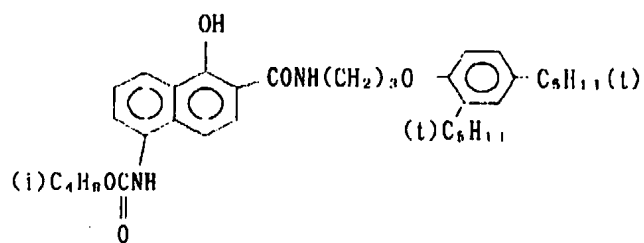
E x C - 2



E x C 3



E x C - 4

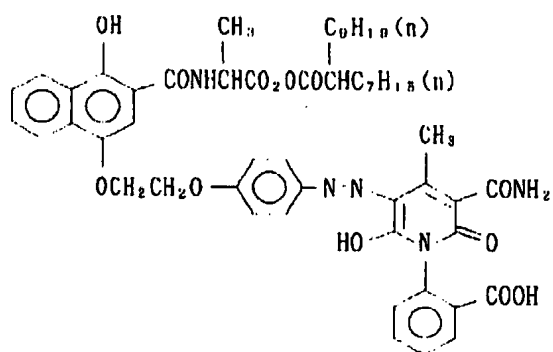


[0156]

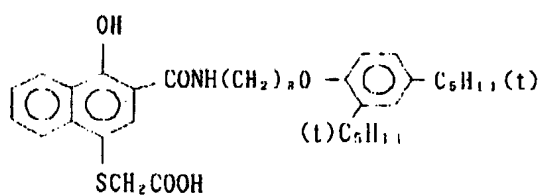
[化5]

43
E x C 5

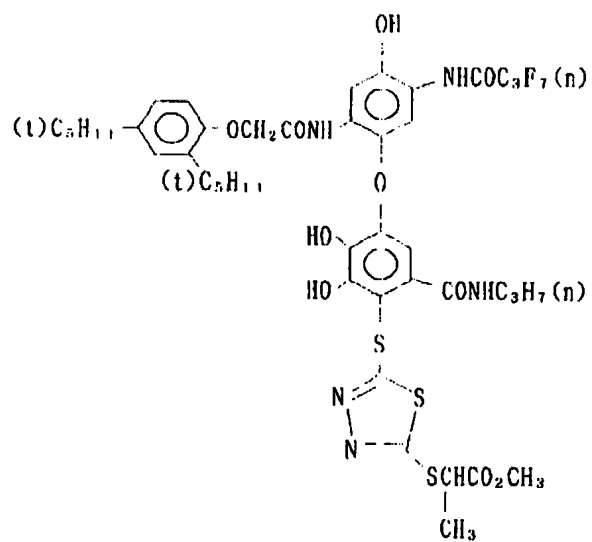
44



E x C 6

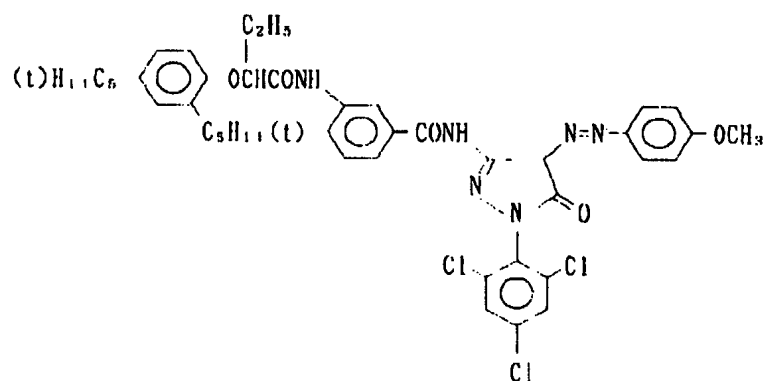


E x C - 7

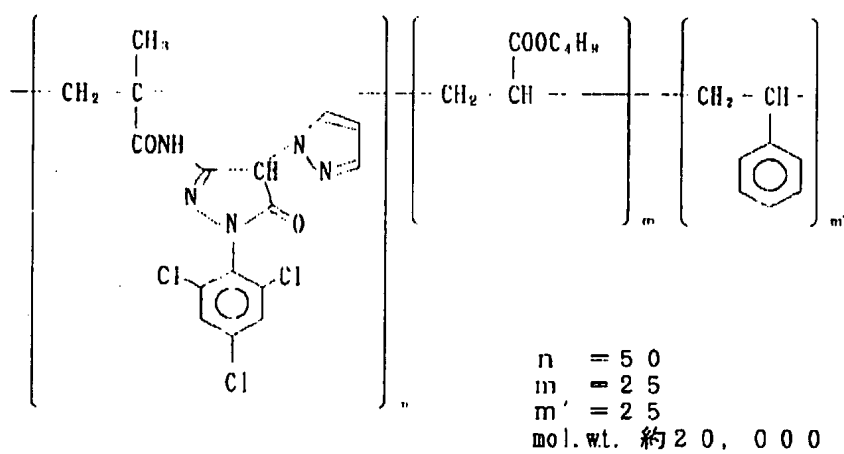


45
E x M - 1

46



E x M 2

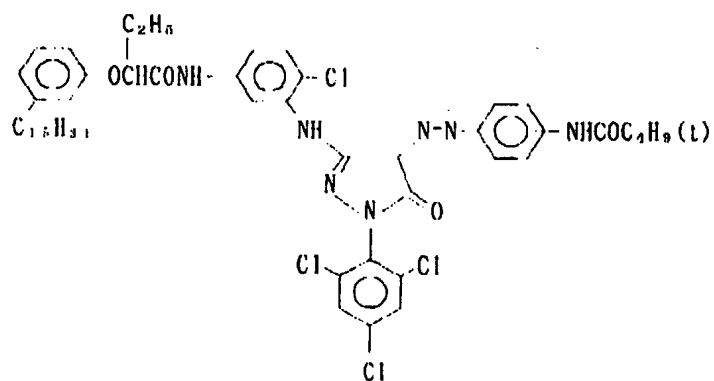


【0158】

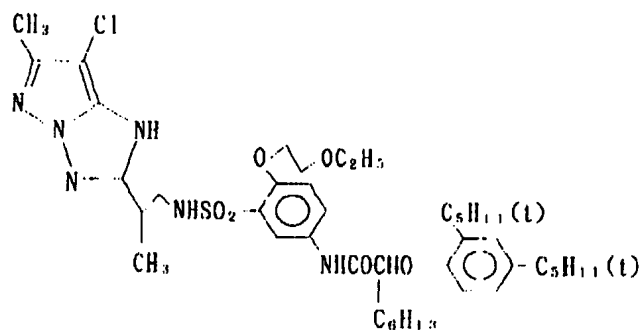
【化7】

47
E x M - 3

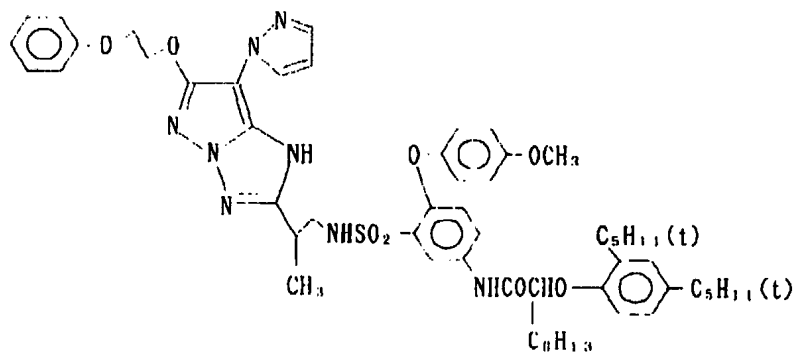
48



E x M 4

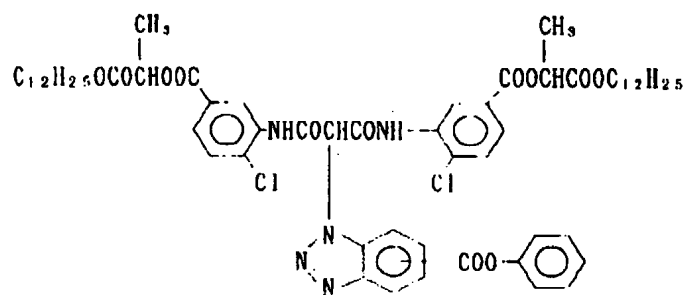


E x M 5

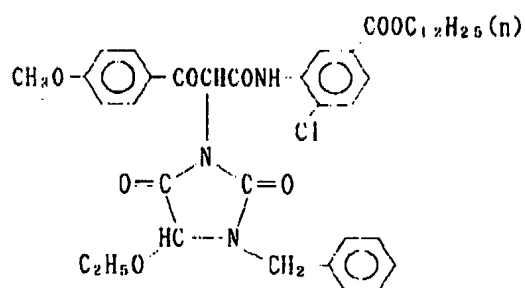


49
Ex Y - 1

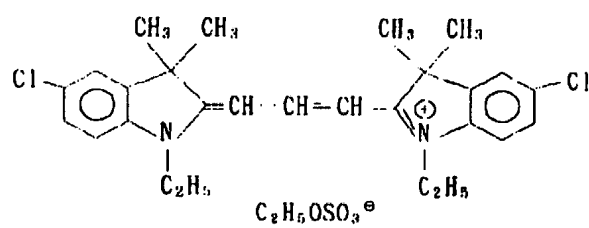
50



Ex Y - 2



Ex F - 1

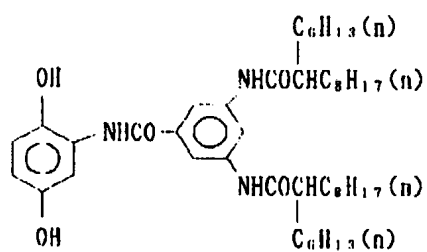


[0160]

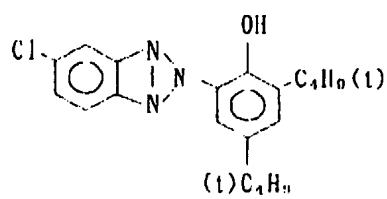
[149]

51
Cpd - 1

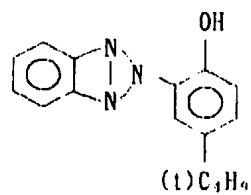
52



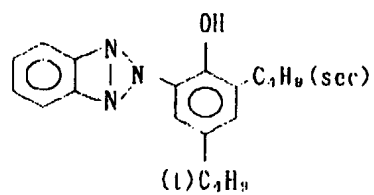
UV 1



UV 2



UV - 3

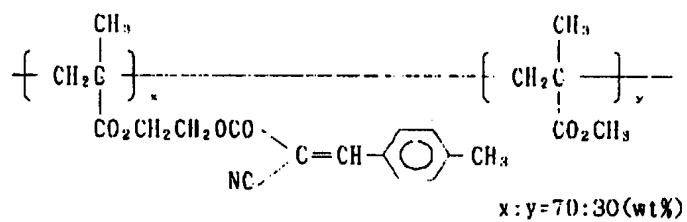


[0161]

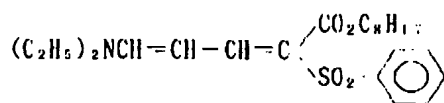
[化10]

53
UV-4

54



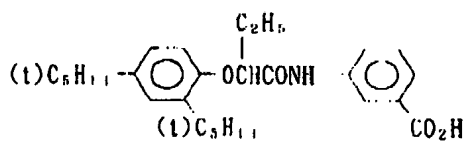
UV-5



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

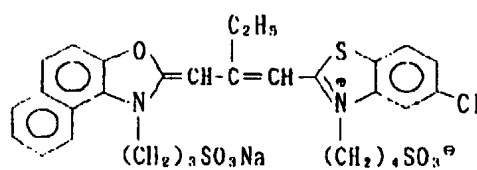


[0162]

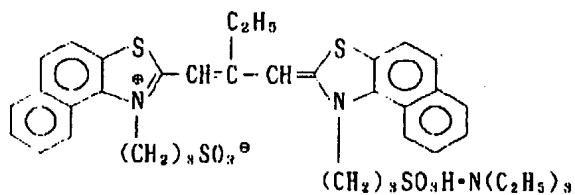
[化11]

55
E x S - 1

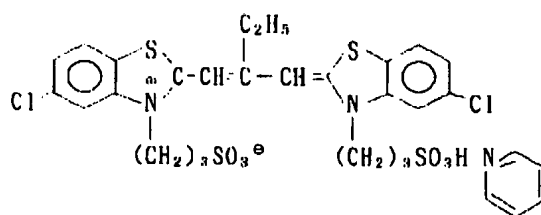
56



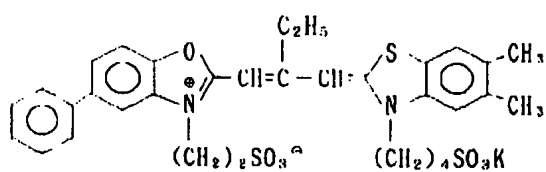
E x S - 2



E x S - 3



E x S - 4

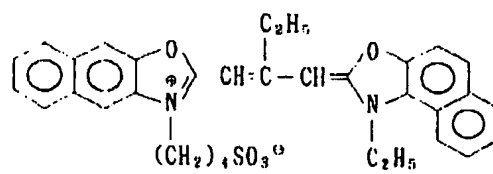


【0163】

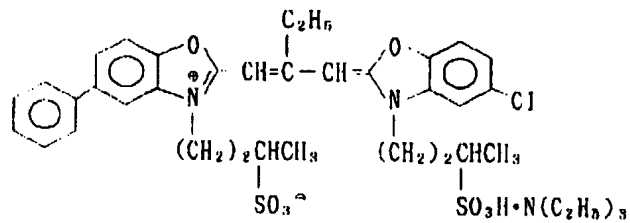
【化12】

57
Ex S - 5

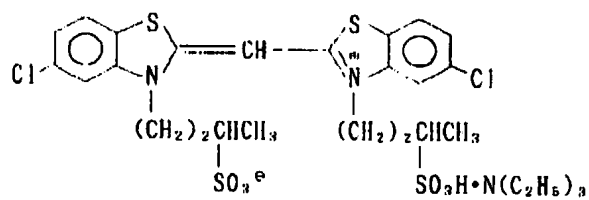
58



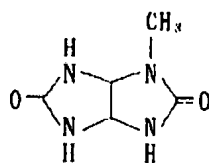
Ex S - 6



Ex S - 7



S - 1



[0164]

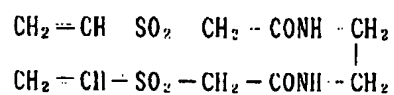
[化13]

(31)

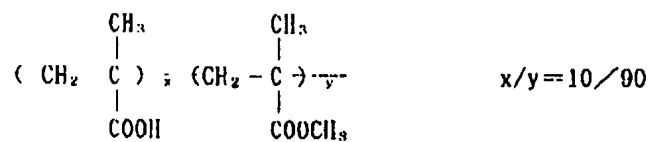
特開平5-323485

H-1

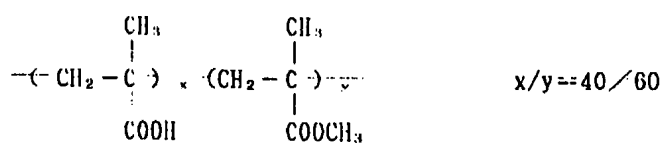
60



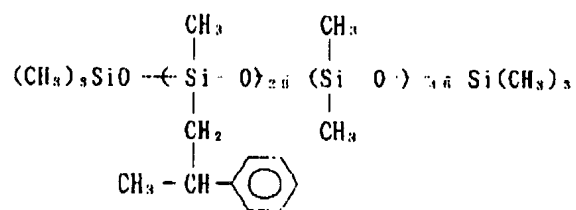
B-1



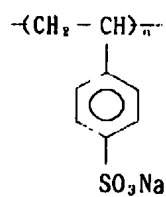
B-2



B-3



B-4



【0165】

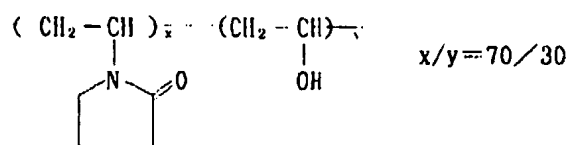
40 【化14】

(32)

特開平5-323485

B-5 61

62



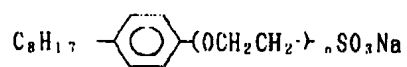
B-6



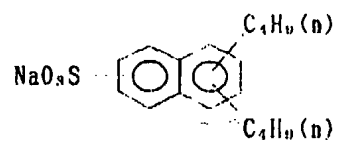
W-1



W-2

 $n = 2 \sim 4$

W-3

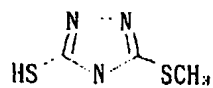


[0166]

[化15]

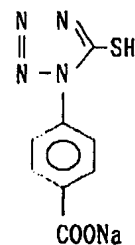
F - 1

63

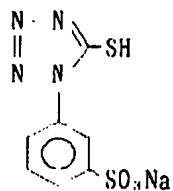


F - 2

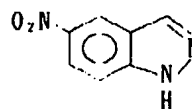
64



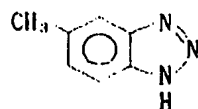
F - 3



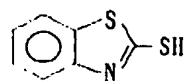
F - 4



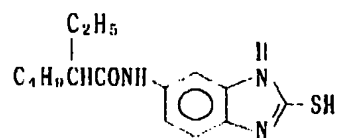
F - 4



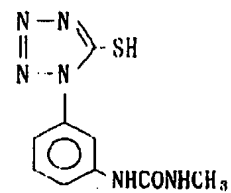
F - 6



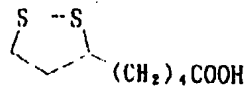
F - 7



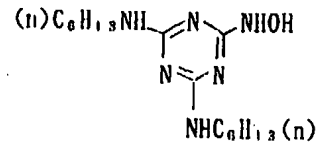
F - 8



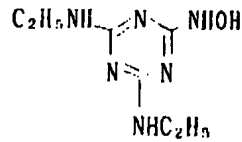
F - 9 65



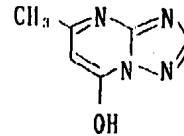
F - 10



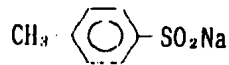
F - 11



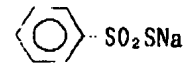
F - 12



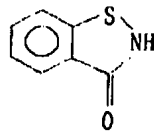
F - 13



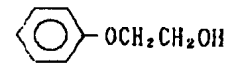
F - 14



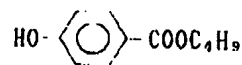
F - 15



F - 16



F - 17



【0168】第8層の乳剤として、実施例1の乳剤B-2、B-3、C-2、C-3、D-2、D-3、E-2、E-3のいずれかを用いることにより試料201～208を作製した。このようにして得られた試料201～208を露光し、実施例1と同様の方法で現像処理を行った。露光後の各試料について、緑色フィルターで割

定したマゼンタ濃度の最低濃度から1.0高い濃度を与える露光量の逆数により感度を評価した。結果を後掲の表3に示す。

【0169】

【表4】

表 3

試料No.	第 8 層の乳剤	感 度	かぶり	
201	B - 2	100	0.10	比較例
202	B - 3	103	0.16	"
203	C - 2	70	0.05	"
204	C - 3	82	0.07	"
205	D - 2	122	0.07	本発明
206	D - 3	138	0.08	"
207	E - 2	80	0.05	比較例
208	E - 3	99	0.07	"

【0170】第3より本発明による試料205、206は比較例に比べて著しく高感であり、かぶりの抑制効果も大きいことがわかる。

【0171】

【発明の効果】本発明により、高感度でかつかぶりを抑えたハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-019666

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/00
G03C 1/035
G03C 1/09
G03C 5/16
G03C 5/31

(21)Application number : 10-199714

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : MARUI TOSHIYUKI

(54) X-RAY IMAGE FORMING METHOD AND TREATMENT OF SILVER HALIDE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an X-ray image forming method and a treating method of a photosensitive material to obtain an image showing a good silver color tone and having high sensitivity and excellent running stability even in a system small in the replenishing amt. of a treating liquid.

SOLUTION: In this X-ray image forming method, a photosensitive material having hydrophilic colloid layers including silver halide emulsion layers on a support is brought into close contact with an X-ray sensitizing screen, exposed to X-rays and treated. In this method, the photographic sensitive material contains planer silver halide particles satisfying the following conditions (1) to (4) in at least one layer of either of the silver halide emulsion layers and the X-ray sensitizing screen has the light emission max. in 300 to 500 nm wavelength region. On the condition (1), the silver halide has the spectral max. sensitivity in 300 to 500 nm region. On the condition (2), the particle has (111) plane as the principal plane, 1.0 to 4.0 μm diameter calculated as a circle and 0.2 to 0.6 μm thickness. On the condition (3), the particle includes silver halide projections by epitaxial deposition of a face center cubic structure to form an epitaxial bond. On the condition (4), the silver halide projections are positioned on the edge of the host planer particle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-19666

(P2000-19666A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 C	1/00	G 0 3 C	A 2 H 0 1 6
	1/035		H 2 H 0 2 3
			G
	1/09	1/09	
	5/16	5/16	

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-199714

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 丸井 俊幸

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H016 AA02 AE01 AG01 CA04

2H023 AA01 BA03 BA04 BA05 CA04

CA05 CC02 CC05 CC06 CC07

CC08

(54) 【発明の名称】 X線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】高感度で、処理液の補充量少のシステムでもラ
ンニング安定性に優れ、銀色調が良好な画像が得られる
X線画像形成方法、感光材料の処理方法を提供する。

【解決手段】支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水
性コロイド層を有する感光材料を、X線増感スクリーン
に密着させてX線露光して処理するX線画像形成方法
で、写真感光材料はそのいずれかの少なくとも1層のハ
ロゲン化銀乳剤層中に1)~4)の条件を満たす平板状
ハロゲン化銀粒子を含有し、該X線増感スクリーンが3
00~500nmに発光極大を有する。1)300~5
00nmに分光極大感度を有する。2)(111)面を
主平面とし、円相当直径が1.0~4.0μm、厚みが
0.2~0.6μm。3)エピタキシー接合部を形成す
る面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン
化銀突起部を含む。4)ハロゲン化銀突起部は、ホスト
平板状粒子の周縁部に位置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、X線増感スクリーンに密着させてX線露光し、写真処理するハロゲン化銀写真感光材料のX線画像形成方法において、

該ハロゲン化銀写真感光材料はそのいずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、且つ、該X線増感スクリーンが300～500nmに発光極大を有することを特徴とするX線画像形成方法。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0μm、厚みが0.2～0.6μm。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【請求項2】前記平板状ハロゲン化銀粒子がSe及び/又はTe化合物の存在下で化学増感されたものであることを特徴とする請求項1記載のX線画像形成方法。

【請求項3】前記親水性コロイド層の少なくとも1層には、下記一般式(1)で表される化合物が含有されることを特徴とする請求項1記載のX線画像形成方法。

【化1】一般式(1)

$R-S-(M)_Y$

式中、Rは水溶性基で置換された脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基を表す。Yは1または0を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。Yが0のときは、前記一般式(1)は、 $R=S$ を表す。

【請求項4】支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有し、いずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料を、像様露光した後、現像工程、及び定着工程を含む工程で写真処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0μm、厚みが0.2～0.6μm。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【請求項5】前記現像工程、及び定着工程においては、各々現像液、及び定着液を補充して各工程を行うとともに、各現像液、及び定着液の補充量が、処理するハロゲン化銀写真感光材料1m²当たり200ml以下である自動現像処理システムで処理することを特徴とする請求

項4記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】前記現像液がレダクトン類を含有することを特徴とする請求項4または5記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項7】前記平板状ハロゲン化銀粒子がSe及び/又はTe化合物の存在下で化学増感されたものであることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項8】前記親水性コロイド層の少なくとも1層には、下記一般式(1)で表される化合物が含有されることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化2】一般式(1)

$R-S-(M)_Y$

式中、Rは水溶性基で置換された脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基を表す。Yは1または0を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。Yが0のときは、前記一般式(1)は、 $R=S$ を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、X線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法に関し、特に、特定の構成のハロゲン化銀写真感光材料を用いたX線画像形成方法、及び該ハロゲン化銀感光材料を処理するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関するものである。更に詳しくは、高感度で、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでもランニング安定性に優れ、銀色調が良好なX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】1995年度より、写真処理廃液の海洋投棄が禁止され、焼却処理が行われているが、処理廃液の陸上処理はエネルギー及びコストの高騰を招き、処理廃液の抑制のため補充量の低減が望まれていた。しかし処理廃液の低減は、処理槽中の液の停滞時間を長くし処理液の酸化疲労を起こし、処理する感光材料の濃度やコントラストの低下又は濃度ムラの発生を招き処理安定性が劣化する欠点を有する。

【0003】一方、ハロゲン化銀写真感光材料の迅速処理が求められており、特に医療用のハロゲン化銀写真感光材料については、救急医療という観点から、患者の状態を速やかに把握し、迅速な処置をするために、画像情報の迅速な提供が求められていて、このような感光材料の迅速処理に対する要望は又非常に強い。

【0004】これらの要望に答える手段として、平均粒子サイズを小さくする、高アスペクト比で粒子厚みの小さい平板粒子を用いるなどの方法によって、現像銀のカバーリングパワーを上げることにより、塗布銀量を下げることが知られている。但し粒子サイズを小さくすると

感度低下を伴うので、従来の感度を維持するためには増感が必要である。今まで各種増感技術により、感光材料の銀量を低減してきており、処理時間の迅速化及び処理廃液の低減を進めてきたが、更なる迅速化及び／又は処理廃液低減を進めるためにはなお一層の増感技術が必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した事情に鑑みてなされたもので、その目的は、高感度で、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでもランニング安定性に優れ、銀色調が良好な画像が得られるX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、X線増感スクリーンに密着させてX線露光し、写真処理するハロゲン化銀写真感光材料のX線画像形成方法において、該ハロゲン化銀写真感光材料はそのいずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、且つ、該X線増感スクリーンが300～500nmに発光極大を有することを特徴とするX線画像形成方法によって、達成される。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0 μ m、厚みが0.2～0.6 μ m。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【0007】また上記課題は、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層を有し、いずれかの少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層中に下記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料を、像様露光した後に現像工程、及び定着工程を含む工程で写真処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法によって、達成される。

- 1) 300～500nmに分光極大感度を有する。
- 2) (111)面を主平面とし、円相当直径が1.0～4.0 μ m、厚みが0.2～0.6 μ m。
- 3) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 4) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【0008】このハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、その現像工程、及び定着工程においては、各々現像液、及び定着液を補充して各工程を行うとともに、各現像液、及び定着液の補充量が、処理するハロゲ

ン化銀写真感光材料1m²当たり200ml以下である自動現像処理システムで処理する態様をとることは、好ましいことである。

【0009】また、現像液がレダクトン類を含有することは、好ましい態様である。

【0010】本発明のX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法において、用いるハロゲン化銀写真感光材料の平板状ハロゲン化銀粒子がSe及び／又はTe化合物の存在下で化学増感されていることは、好ましい態様である。

【0011】また、該ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層の少なくとも1層には、一般式(1)で表される化合物(後記詳述する。)が含有されることは、好ましい態様である。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層中に含有される上記1)～4)の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子(以下適宜、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子などと称することもある)について、説明する。本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、常用の平板状ハロゲン化銀粒子を調製した後、エピタキシー成長を行い調製することができるものである。本明細書中、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子を得るためのかかる常用の平板状ハロゲン化銀粒子を調製した時点でのハロゲン化銀粒子を、「ホスト平板状粒子」と呼ぶ。

【0013】本発明に用いるホスト平板粒子のハロゲン化銀組成は任意である。例えば、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれもが好ましい。例えば沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1～10モル%が好ましく、0.2～6モル%が更に好ましく、0.4～2モル%が特に好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能であり、例えば米国特許第5,372,927号には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状粒子について記載している。

【0014】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、二つの対向する平行な主平面を有し、主平面は(111)面である。円相当直径は1.0～4.0 μ mで、好ましくは1.2～3.0 μ mである。厚みは0.2～0.6 μ mで、好ましくは0.3～0.5 μ mである。

【0015】ここで円相当直径とは、平均投影面積(以下、粒径と記す)のことで、該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径(ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径)で示され、厚みとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離を示す。

【0016】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭い単分散乳剤が好ましく、具体的には、 $(\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100 = \text{粒径分布の広さ}(\%)$

によって分布の広さを定義したとき、これが25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0017】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、厚みの分布が小さいことが好ましい。具体的には、

(厚みの標準偏差/平均厚さ)×100=厚みの分布の広さ(%)

によって分布の広さを定義したとき、これが25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0018】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィック・コレスポンデンツ(Photographisch Korrespondenz)99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0019】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子において、ハロゲン化銀突起部は宿主平板粒子の周縁部に形成することにより調製される。ここで、本発明において平板粒子の周縁部とは、平板粒子の主平面の外周と、外周からの距離が平板粒子の円相当径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指すこととする。

【0020】本発明のハロゲン化銀突起部のハロゲン化銀組成は臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれもが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1~13モル%が好ましく、0.1~10モル%が更に好ましい。

【0021】ハロゲン化銀突起部を宿主平板粒子に析出させる際、ハロゲン化物イオンを導入するが、複数のハロゲン化物イオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。沃化銀の溶解度は臭化銀のそれよりも低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀のそれよりも低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると、塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが最も高くなる。突起部が明確に層を形成し、塩化物イオン濃度の高い領域と低い領域を検出できる場合もあるが、好ましい順序でハロゲン化物を添加した場合には検出できないこともある。というのは、臭化物イオンも沃化物イオンも先に析出した塩化銀の塩化物をある程度置換する能力を有するからである。本発明において、ハロゲン化銀突起部を宿主平板粒子の周縁部に最も近く、かつ平板状粒子の(111)面の50%未満を、好ましくは平板状粒子の(111)面のはるかに少ない割合25%未満、最も好ましくは10%未満、最適には5%未満を占める部分に制限することが好ましい。

【0022】平板状粒子が沃化物濃度の低い中央領域と沃化物濃度の高い側部に配置された領域とを含む場合に

は、ハロゲン化銀突起部を平板状粒子の縁部と角部を含む側部に配置された領域によって形成される平板状粒子の部分に制限することが好ましい。

【0023】本発明の実施においては、公称量のハロゲン化銀突起部(総銀量(宿主及びエビタキシーにおける銀を含む))に対して0.05モル%程度)が有効である。ハロゲン化銀突起部は総銀量の50%未満に限定することが好ましい。

【0024】一般的には、0.3~25モル%のハロゲン化銀突起部濃度が好ましく、増感には濃度0.5~15モル%が最適であり、好ましい。

【0025】ハロゲン化物イオンを導入するときの、宿主平板状粒子を含む乳剤液の温度については、35~70℃の任意の温度で導入されることが好ましい。また、pAgは6.0~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0026】ハロゲン化銀突起部を宿主平板粒子の周縁部に形成させる際、ハロゲン化物イオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエビタキシャル付着する際のサイトディレクターとして作用する化合物(以下、サイトディレクターと称することもある)を添加することが必要である。サイトディレクターを添加しないと、ハロゲン化銀突起部が宿主平板粒子の周縁部のみならず主平面全体に析出する。

【0027】本発明に好ましく用いられるサイトディレクターは、ハロゲン化銀粒子の分光増感色素として当業界で一般に知られている化合物の任意のものでよく、具体的にはシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロボーラー、ヘミシアニン、スチリル及びヘミオキサノール色素等のうち、ハロゲン化銀とJ凝集体を形成する化合物が好ましい。特に緑色及び赤色吸収シアニン色素が好ましい。また、無機化合物のサイトディレクターとして沃化物やチオシアン化物、セレンシアン化物などを用いることができる。

【0028】サイトディレクターを導入するときの宿主平板粒子を含む乳剤液の温度については、35~70℃の任意の温度で導入されることが好ましい。より好ましくは35~60℃である。

【0029】サイトディレクターを導入するときの宿主平板粒子を含む乳剤液のpAgは6.0~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0030】本発明のハロゲン化銀粒子は転位を有してもよい。該転位は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 57(1967)やT. Shēzawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213(1972)に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。

【0031】即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀

粒子を電子顕微鏡観察用メッシュに載せ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型

（0.25 μm の厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0032】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程でカドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）ロジウム塩（錯塩を含む）及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれた少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0033】本発明の粒子の化学熱成の方法は金増感、硫黄増感、還元増感、カルコゲン化合物による増感やそれらの組み合わせが好ましく用いられる。

【0034】化学増感法としては、いわゆる硫黄増感、金増感、周期律表VIII族の貴金属（例えばPd、Pt）による増感、及びこれらの組み合わせによる増感法を用いることができる。中でも金増感と硫黄増感との組み合わせ、あるいは金増感とセレン化合物による組み合わせが好ましい。セレン化合物の添加量は任意に設定できるが、好ましくは化学増感の際にチオ硫酸ナトリウムと併用することが好ましい。更に好ましくはセレン化合物とチオ硫酸ナトリウムのモル比が2:1以下、更に好ましくは1:1以下のモル比で使用する事が好ましい。また、還元増感と併用して行うことも好ましい。

【0035】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を使用することができ、有用なセレン増感剤としてはコロイドセレン金属、イソセレンシアネート類（例えば、アリルイソセレンシアネート等）、セレン尿素類（例えば、N、N-ジメチルセレン尿素、N、N、N'-トリエチルセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（例えば、セレンアセトン、セレンアセトフェノン等）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド、N、N-ジメチルセレンベンズアミド等）、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類（例えば、2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等）、セレンフォスフェート類（例えば、トリ- p -トリセレンフォスフェート等）、セレナイド類（トリフェニルフォスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等）が挙げられる。特に、好ましいセレン増感剤は、セレン尿素類、セレンアミド類、及びセレンケトン類、セレナイド類である。セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン

化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが一般にハロゲン化銀1モル当たり10-8~10-4モル程度を用いる。添加方法は使用するセレン化合物の性質に応じて水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でもよい。またゼラチン溶液と予め混合して添加する方法、或いは特開平4-140739号に開示されている方法で有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0036】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は40~90℃の範囲が好ましく、より好ましくは45~80である。またpHは4~9、pAgは6.0~9.5の範囲が好ましい。

【0037】本発明に使用する感光材料に用いられる親水性コロイドや結合剤としてはゼラチンを用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等のタンパク質ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単独もしくは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。特にゼラチンとともに平均分子量5,000から10万のデキストランやポリアクリルアミドを併用することが好ましい。

【0038】ゼラチンには石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 16, 30頁（1966）に記載されるような酵素処理ゼラチンの他、ゼラチン誘導体（ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアネート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等の種々の化合物を反応させて得られるもの）が包含される。

【0039】本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料は、その親水性コロイド層の少なくとも1層（たとえば乳剤層、保護層、その他中間層等の親水性コロイド層）には、下記一般式（1）で表される化合物が含有されることが好ましい。

【0040】

【化3】一般式（1）

$R-S-(M)_Y$

【0041】式中、Rは水溶性基で置換された脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基を表す。Yは1または0を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。Yが0のときは、前記一般

式(1)においてR=Sを表す。

【0042】上記Rの水溶性基で置換された基としては、 $-SO$ 、 M 、 $-OH$ 、及び $-NHR$ 、を挙げることができる。かかる水溶性基置換基の中では、 $-COOM$ 、が好ましい。ここで M は水素原子、アルカリ金属原子、またはカチオンを表す。水溶性基置換基は一つまたは複数の基で置換してもよい。Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル基、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、または $-SO$ 、Rを表し、Rは水素原子、脂肪族基、または芳香族基を表す。また、Rの置換基として、電子吸引性基を含有することが特に好ましい。たとえばハロゲン原子(特にフッ素、塩素)、トリフルオロメチル、シアノ、カルボキシ、エチニル、アセチル、エトキシカルバニル、トリフルオロメトキシ、スルファモイル、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トリフルオロメチルチオ、イソチオシアネート、1-ピロリン、2-ピリジル等の基を挙げることができる。

【0043】上記Rで表される脂肪族基としては、好ましくは、炭素数1~30、より好ましくは1~20の直鎖、または分岐したアルキル、アルケニル、アルキニル、またはシクロアルキルの各基を挙げることができる。具体的にはたとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、イソプロピル、 t -ブチル、2-エチルヘキシル、アリル、2-ブテニル、7-オクテニル、プロパルギル、2-ブチニル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル等の各基を挙げることができる。

【0044】上記Rで表される芳香族基としては、好ましくは、炭素数6~20のものを挙げることができ、具体的にはたとえば、フェニル、ナフチル、アントラニル

【0045】上記Rで表されるヘテロ環基としては、単環でも縮合環でもよく、好ましくは、O、S、またはN原子の少なくとも1種を環内に有する5~6員のヘテロ環を挙げることができる。具体的にはたとえば、ピロリジン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキシラン、モルホリン、チオモルホリン、チオピラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、ピリジン、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、及びこれらのベンゼン環類から導かれる基を挙げることができる。

【0046】上記Rで表される脂環式基としては、員数4から7の炭素環を挙げることができる。たとえば、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキサジエン等を挙げることができ、また、テルペン、ステロイド類を挙げることができる。

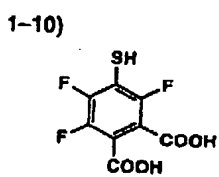
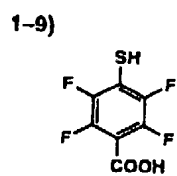
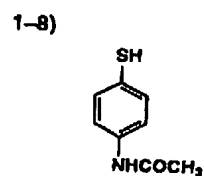
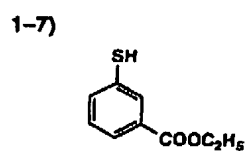
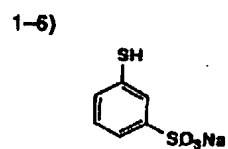
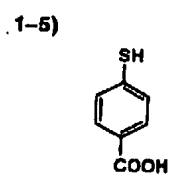
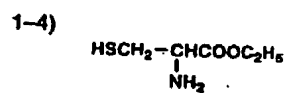
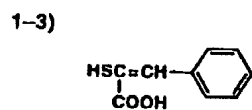
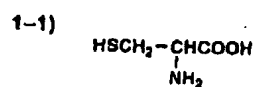
【0047】上記Rで表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、または脂環式基はさらに置換されていてもよ

く、該置換基としては、ハロゲン原子(たとえば塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(たとえばメチル、エチル、イソプロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、 t -ブチルの各基等)、シクロアルキル基(たとえばシクロペンチル、シクロヘキシルの各基等)、アラールキル基(たとえばベンジル、2-フェネチルの各基等)、アリール基(たとえばフェニル、ナフチル、 p -トリル、 p -クロロフェニルの各基等)、アルコキシ基(たとえばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシの各基等)、アリーロキシ基(たとえばフェノキシ、4-メトキシフェノキシの各基等)、シアノ基、アシルアミノ基(たとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノの各基等)、アルキルチオ基(たとえばメチルチオ、エチルチオ、ブチルチオの各基等)、アリールチオ基(たとえばフェニルチオ、 p -メチルフェニルチオの各基等)、スルホニルアミノ基(たとえばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノの各基等)、ウレイド基(たとえば3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジメチルウレイドの各基等)、スルファモイルアミノ基(たとえばジメチルスルファモイルアミノ、ジエチルスルファモイルアミノの各基等)、カルバモイ基(たとえばメチルカルバモイ、エチルカルバモイ、ジメチルカルバモイの各基等)、スルファモイル基(たとえばエチルスルファモイル、ジメチルスルファモイルの各基等)、アルコキシカルボニル基(たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルの各基等)、アリーロキシカルボニル基(たとえばフェノキシカルボニル、 p -クロロフェノキシカルボニルの各基等)、スルホニル基(たとえばメタンスルホニル、ブタンスルホニル、フェニルスルホニルの各基等)、アシル基(たとえばアセチル、プロパノイル、ブチロイルの各基等)、アミノ基(たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノの各基等)、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノキシド基(たとえばピリジノキシド基等)、イミド基(たとえばフタルイミド基等)、ジスルフィド基(たとえばベンゼンスルフィド、ベンズチアゾリル-2-スルフィドの各基等)、ヘテロ環基(たとえばピリジル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズオキサゾリルの各基等)を挙げることができる。Rはこれらの置換基の中から、単独または複数を有することができる。またそれぞれの置換基は、さらに上記の置換基で置換されていてもよい。mは2~6の整数で、好ましくは2~3である。中でも、電子吸引性基を含有すると、特に好ましい。

【0048】以下に、本発明の実施の際に好ましく用いることのできる一般式(1)で表される化合物の具体例を挙げる。ただし当然ではあるが、以下例示に限られるものではない。

【0049】

〔化4〕

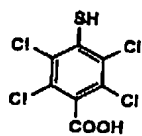


〔0050〕

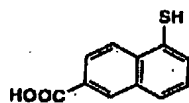
〔化5〕

13

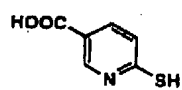
1-11)



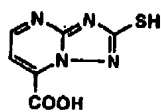
1-13)



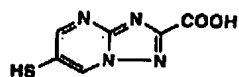
1-15)



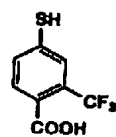
1-17)



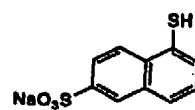
1-19)



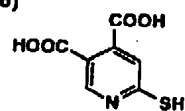
1-12)



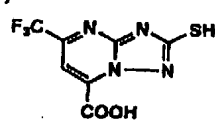
1-14)



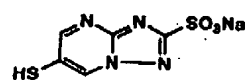
1-16)



1-18)



1-20)

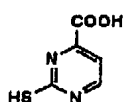


14

[0051]
[化6]

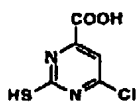
* [0052]
[化7]

1-21)

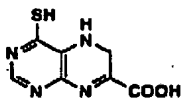


15

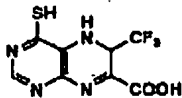
1-22)



1-23)

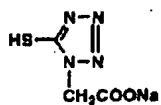


1-24)

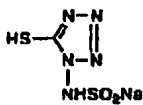


10

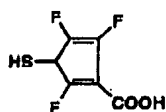
1-25)



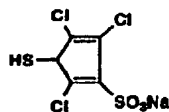
1-26)



1-27)

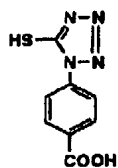


1-28)

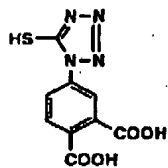


20

1-29)

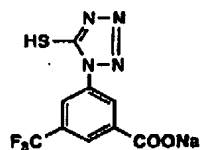


1-30)

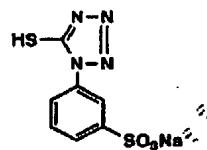


*

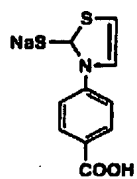
1-31)



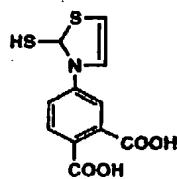
1-32)



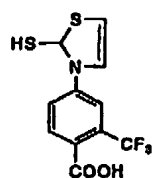
1-33)



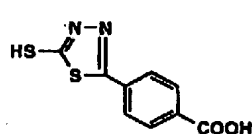
1-34)



1-35)



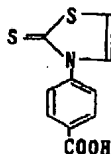
1-36)



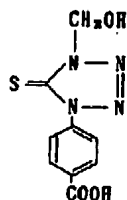
【0053】

【化8】

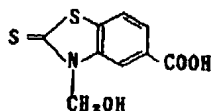
1-37)



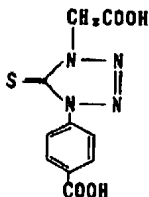
1-38)



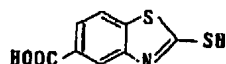
1-39)



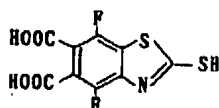
1-40)



1-41)



1-42)



【0054】一般式(1)で表される化合物は、化学増感前、または途中、または後に、乳剤層または／及び非乳剤層に添加することができる。好ましい添加量は、 $0.01 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ である。一般式(1)で表される化合物は、水または水に混合し得る有機溶媒(たとえばメタノール)に溶解し、またゼラチン溶液などに微小分散した形で添加することができる。乳剤、ないし感光材料中では、一般式(1)で表される化合物は、銀塩化合物の形で存在することもある。

【0055】本発明に用いる感光材料のハロゲン化銀乳剤層ないし該乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なくとも1層に現像処理中に脱色又は／及び流出可能な染料を含有させると、高感度、高鮮鋭度で、かつ迅速処理適性を有した感光材料が得られる。感光材料に用いられる染料としては、感光材料に応じて、所望の波長を吸収して該波長の影響を除くことにより、鮮鋭性を向上させ得るような染料から適宜に選択して使用することが出来る。該染料は感光材料の現像処理中に脱色若しくは流出し、画像完成時には着色が視認出来ない状態となってい

ることが好ましい。

【0056】染料を固体微粒子状分散物として添加することも好ましい。染料の固体微粒子状分散物を製造する方法としては、具体的には、界面活性剤を使用して例えばボールミル、振動ミル、遊星ミル、サンドミル、ローラミル、ジェットミル、ディスクインペラーミル等の微分散機を用いて調製することができる。また、染料を弱アルカリ性水溶液に溶解した後、pHを下げて弱酸性とすることによって微粒子状固体を析出させる方法や染料の弱アルカリ性溶解液と酸性水溶液を、pHを調整しながら同時に混合して微粒子状固体を作製する方法によって染料の分散物を得ることができる。染料は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合には、それぞれ単独に分散した後混合してもよく、また、同時に分散することもできる。

【0057】染料を添加含有せしめる構成層は、ハロゲン化銀乳剤層若しくはそれより支持体に近い層又はその両方であることが好ましく、更に好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層中に添加するのが効果的である。染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましい。

【0058】上記染料の添加量は、鮮鋭性の目標に応じて、変えることができる。好ましくは、 $0.2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは、 $0.8 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ である。

【0059】本発明に用いる感光材料において、ハロゲン化銀乳剤層を着色する場合には、塗布前のハロゲン化銀乳剤液中に、また親水性コロイドの水溶液に染料を加えて、これらの液を支持体上に直接或いは他の親水性コロイド層を介して種々の方法で塗布すれば良い。

【0060】前記した如く染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましいのであるが、このように染料を支持体に近い側に固定しておくためにモルダント剤を用いることが出来る。例えば、前記した染料の少なくとも1種と結合させるものとして、非拡散性モルダント剤を用いることができる。

【0061】非拡散性モルダントと染料を結合させる方法は、当業界で知られている種々の方法を採用して行うことができるが、特に、ゼラチンバインダー中にて結合させる方法が好ましく適用される。その他、適当なバインダー中にて結合せしめ、ゼラチン水溶液中に超音波等にて分散させる方法も適用できる。

【0062】また、結合比は化合物により一様ではないが、通常水溶性染料1部に対して、非拡散性モルダントを0.1部から10部にて結合させる。そして、水溶性染料として添加する量は、非拡散性モルダントと結合させているため、該染料を単独で用いるよりも多量に用いることができる。

【0063】感光材料中に含有せしめる場合、構成層として染料と非拡散性モルダントとの結合物を含有する構

成層を新設してもよく、その位置は、任意に選択出来るが、好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層として用いるのが効果的である。

【0064】固体微粒子状分散物を作製する際の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤のいずれでも使用できるが、好ましくは、たとえばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、スルホ琥珀酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類などのアニオン性界面活性剤および例えばサポニン、アルキレンオキシサイド誘導体、糖のアルキルエステル類などのノニオン界面活性剤である。

【0065】アニオン性活性剤および／またはノニオン性活性剤の使用量は、活性剤の種類あるいは前記染料の分散液条件などによって一様ではないが、通常、染料1g当たり0.1~2000mgでよく、好ましくは0.5~1000mgでよく、さらに好ましくは1から500mgでよい。染料の分散液での濃度としては、0.01~10重量%となるように使用され、好ましくは0.1~5重量%である。界面活性剤の添加位置は、染料の分散開始前に添加するのがよく、又必要によっては分散終了後にさらに染料分散液に添加してもよい。これらアニオン性活性剤および／またはノニオン性活性剤は、それぞれ単独で使用してもよく、またそれぞれ2種以上を組合わせてもよく、さらに両者の活性剤を組合わせて用いてもよい。

【0066】本発明において、ハロゲン化銀乳剤を支持体の片面のみに塗布する場合、通常アンチハレーション染料含有層を設けることが一般的である。アンチハレーション染料含有層は、乳剤と支持体の間であっても、支持体を挟んで乳剤層の反対側であっても良いが、染料の選択の幅が広がることから乳剤層の反対側にバック層として設けるのが好ましい。染料含有層の露光光源の波長における透過濃度は0.4~1.5、好ましくは0.45~1.2である。染料の添加方法はその性質により水溶液添加、ミセル分散添加、固体分散添加などがある。

【0067】本発明に用いる感光材料の表面層には滑り剤として米国特許3,489,576号、同4,047,958号などに記載のシリコン化合物、特公昭56-23139号記載のコロイダルシリカなどの他に、パラフィンワックス、高級脂肪酸エステル、澱粉誘導体などを用いることができる。

【0068】本発明に用いるハロゲン化銀写真感光材料の感光材料構成層には、トリメチロールプロパン、ペンタンジオール、ブタンジオール、エチレングリコール、グリセリンなどのポリオール類を可塑剤として添加することができる。さらに本発明においてはハロゲン化銀乳剤層乃至乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なく

とも1層に、圧力耐性向上の目的でポリマーラテックスを含有させることができる。ポリマーラテックスとしてはアクリル酸のアルキルエステルのホモポリマーまたはアクリル酸、スチレンなどとのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基、水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーからなるポリマーまたはコポリマーを好ましく用いることができる。

【0069】特にバインダーであるゼラチンとの親和性を高めるためにアクリル酸のアルキルエステル、スチレンなど疎水性モノマーを主成分とした水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーとのコポリマーが最も好ましく用いられる。水溶性基を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などであり、ゼラチンとの架橋性を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、N-メチロールアクリルアミドなどである。

【0070】本発明においてはマット剤として例えば米国特許2,992,101号、同2,701,245号、同4,142,894号、同4,396,706号などに記載のようなポリメチルメタクリレート、ホモポリマー又はメチルメタクリレートとメタクリル酸とのポリマー、澱粉などの有機化合物、シリカ、二酸化チタン、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムなどの無機化合物の微粒子を使用することができる。粒子サイズとしては0.6~10 μ m、特に1~5 μ mであることが好ましい。

【0071】本発明においてマット剤としては有機物凝集粒子も用いることができる。一般に有機物凝集粒子とは0.05~0.50 μ mの粒子径の小さい一次粒子が複数凝集した粒子径の1.0~20 μ mの凝集粒子を言う。凝集粒子の形状は球形、不定形のどちらでもよい。有機物としての成分はアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートやアルキル基をフッ素やケイ素で置換したメタクリレート、アクリレートやスチレンから任意に選択され、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよいがポリメチルメタクリレートが好ましい。具体例としては綜研化学(株)製のGR-5、GR-5Pが挙げられる。ヘイズを劣化せずに効果を出すための好ましい添加量は10~200mg/m²である。

【0072】本発明においては耐圧性向上を目的として、ハロゲン化銀乳剤層に無機微粒子を含有させることができる。無機微粒子としては主成分がケイ素、アルミニウム、チタン、インジウム、イットリウム、スズ、アンチモン、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、バナジウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などから選ばれる酸化物であるがその中でも透明性、硬度の点でケイ素酸化物(コロイダルシリカ)、アルミ酸化物、錫酸化物、バナ

ジウム酸化物、イットリウム酸化物が好ましい。これらの無機酸化物が水に分散されてゾルになった際に、自身の水分散安定性を高めるために表面がアルミナ、イットリウム、セリウムなどで処理されていてもよい。またゼラチンとの親和性を高めるためにあらかじめ架橋されたゼラチンによりシェリングされていてもよい。本発明に用いられる無機微粒子の好ましい使用量は添加すべき層のバインダーとして用いられているゼラチンに対して乾燥重量比で0.05～1.0で、好ましくは0.1～0.7である。また上記の無機微粒子は併用してもよい。なお無機微粒子の好ましい粒径は1～300nmである。

【0073】本発明に用いる感光材料には水溶性ポリマーを含有させることが好ましい。水溶性ポリマーとしては米国特許3,271,158号には記載されているようなポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを有効に用いることができる。またデキストリン、デキストラン、サッカロース、プルランなどの多糖類も有効である。なかでもポリアクリルアミド、デキストラン、デキストリンが好ましく、特にデキストリンが好ましい。これらの物質の平均分子量は好ましくは2万以下で、さらに好ましくは1万以下である。

【0074】尚、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、乳剤層またはその他の層のある層に現像薬、例えばアミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ハイドロキノン、フェニレンジアミンまたは3-ピラゾリドンを含んでもよい。本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層および非感光性の親水性コロイド層には無機または有機の硬膜剤を含有することが好ましい。例えば、クロム塩（クロムみょうばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホニル）メチルエーテル、N,N'-メチレンビス（β-（ビニルスルホニル）プロピオンアミドなど）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）、イソオキサゾール類、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチンなどを、単独または組み合わせて用いることができ、なかでも、活性ビニル化合物及び活性ハロゲン化合物が好ましい。

【0075】本発明に用いる感光材料に使用する硬膜剤として、高分子硬膜剤も有効に利用しうる。例えば、ジアルデヒド澱粉、ポリアクロレイン、アクロレイン共重合体のようなアルデヒド基を有するポリマー、エポキシ基を有するポリマー、ジクロロトリアジン基を有するポリマー、活性エステル基を有するポリマー、活性ビニル基、或いはその前駆体となる基を有するポリマーが好ましく、中でも特開昭56-142524号に記載されているような長いスペーサーによって活性ビニル基、或いはその前駆体となる基がポリマー主鎖に結合されているようなポリマーが特に好ましい。

【0076】本発明に用いる感光材料は、迅速処理に適するように、該感光材の塗布工程において、予め適量の硬膜剤を添加しておき、現像-定着-水洗工程での水膨潤率を調整することで乾燥開始前の感光材料中の含水量を少なくしておくことが好ましい。

【0077】尚、本発明に用いる感光材料は、現像処理中の膨潤率が150～250%であるものが好ましく、膨張後の膜厚が70μm以下が好ましい。水膨潤率が250%を超えると乾燥不良を生じ、例えば自動現像機処理、特に迅速処理において搬送不良も併発する。また、水膨潤率が150%未満では現像した際に現像ムラ、残色が劣化する傾向がある。ここで、水膨潤率とは各処理液中で膨潤した後の膜厚と、現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものを言う。

【0078】本発明に使用する感光材料に用いることのできる支持体としては、たとえばリサーチ・ディスクロージャー（RD）のRD-17643の28頁及びRD-308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。

【0079】適当な支持体としてはプラスチックフィルムなどで、これら支持体の表面は塗布層の接着をよくするために、下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0080】本発明に用いる感光材料は、ハロゲン化銀乳剤に、更に目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。使用される添加剤その他としては、たとえばリサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643（1978年12月）、同No. 18716（1979年11月）及び同No. 308119（1989年12月）に記載されたものが挙げられる。それらの記載箇所を表1に掲げた。

【0081】

【表1】

添 加 剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁 分類		頁 分類		頁 分類	
化 学 増 感 剤	23	III	648右上		996	III
増 感 色 素	23	IV	648~649		996~8	IVA
減 感 色 素	23	IV			998	IVB
染 料	25~28	VIII	649~650		1003	VIII
現 像 促 進 剤	29	XXI	648右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	IV	649右上		1008~7	VI
増 白 剤	24	V			998	V
硬 膜 剤	26	X	651左		1004~5	X
界 面 活 性 剤	26~27	XI	650右		1005~6	XI
帯 電 防 止 剤	27	XII	650右		1006~7	XIII
可 塑 剤	27	XII	650右		1006	XII
ス ペ リ 剤	27	XII				
マ ッ ト 剤	28	XVI	650右		1008~9	XVI
バ イ ン ダ ー	26	XXII			1003~4	IX
支 持 体	28	XVII			1009	XVII

【0082】本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料は、300~500nmに発光極大を有する蛍光体を主成分とするX線増感スクリーンを用いてX線露光される。ここで、300~500nmに発光極大を有する蛍光体としては特に限定されるものではなく、この範囲内に発光極大を有するものであればよい。

【0083】次に本発明の感光材料の好ましい現像処理について述べる。

【0084】本発明において感光材料を現像する現像主薬としては、例えばハイドロキノン、パラアミノフェノール類、例えばp-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノールなど、3-ピラゾリドン類としては、例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、5,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン等を使用することができ、またこれらを併用して用いることもできる。また、上記パラアミノフェノール類、3-アミノピラゾリドン類の好ましい使用量は0.004モル/リットル以上であり、より好ましくは0.04~0.12モル/リットルである。

【0085】また、これら全現像処理液構成成分中に含まれるジヒドロキシベンゼン類、パラアミノフェノール類、3-ピラゾリドン類の総モル数が0.1モル/リットル以下が好ましい。

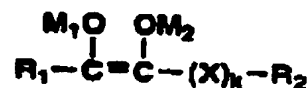
【0086】本発明において、現像液がレダクトン類を

含有することは好ましい。すなわち、近年、たとえばジヒドロキシベンゼン類は環境の点から好ましくないことが叫ばれているため、現像主薬としてレダクトン類を含有させるのは、好ましいことである。特に、現像主薬として下記一般式〔A〕で表されるレダクトン類を用いるのが好ましい。

【0087】

〔化9〕

一般式〔A〕

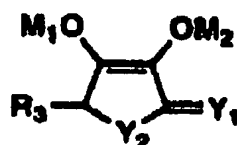


【0088】式中、R₁、R₂は各々独立して置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアミノ基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルキルチオ基を表し、R₁、R₂は互いに結合して環を形成してもよい。kは0又は1を表し、kが1のときXは-CO-又は-CS-を表す。前記一般式〔A〕で示される化合物においてR₁とR₂が互いに結合して環を形成した下記一般式〔A-a〕で示される化合物が好ましい。

【0089】

〔化10〕

一般式 [A-a]



【0090】式中、R₃は水素原子、置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアミノ基、置換または未置換のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミド基、スルホンアミド基を表し、Y₁はO又はSを表し、Y₂はO、SまたはN R₃を表す。R₃は置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表す。

【0091】前記一般式(A)又は一般式(A-a)に*

一般式 [A]

化合物No.	X	R ₁	R ₂	M ₁	M ₂
A-1	- (k=0)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-2	- (k=0)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-3	- (k=0)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-CH ₃	H	H
A-4	- (k=0)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-CH ₃	H	H
A-5	-C(=O)- (k=1)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-6	-C(=O)- (k=1)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-7	-C(=S)- (k=1)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-8	-C(=S)- (k=1)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-9	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-OH	Na	H
A-10	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-CH ₃	H	H
A-11	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₅	H	H
A-12	-C(=O)- (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₄ OH	H	Na

* おけるアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、たとえば炭素数1~5のアルキル基であり、アミノ基としては無置換のアミノ基あるいは低級アルキル基で置換されたアミノ基が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基が好ましく、アリール基としては好ましくはフェニル基あるいはナフチル基等であり、これらの基は置換基を有していてもよく、置換しうる基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミド基、スルホンアミド基等が好ましい置換基と本発明に係る前記一般式(A)又は一般式(A-a)で表される具体的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0092】

【化11】

【0093】

【化12】

27
一般式 (A-a)

28

化合物No.	Y ₁	Y ₂	R ₃	M ₁	M ₂
A-13	O	O	H	H	H
A-14	O	O	H ₃ C—	H	H
A-15	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-16	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-17	O	O	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-18	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Na	H
A-19	O	O	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	Na
A-20	S	O	H	Na	H
A-21	S	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-22	S	O	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-23	O	NCH ₃	H	H	H
A-24	O	NH	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	K
A-25	O	S	H	H	H
A-26	O	S	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-27	O	S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-28	S	S	H	H	H
A-29	S	S	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	H
A-30	S	S	H	H	H

【0094】これらの化合物は、代表的にはアスコルビン酸或いはエリソルビン酸又はそれらから誘導される誘導体であり、市販品として入手できるか或いは容易に公知の合成法により合成することができる。

【0095】なお、上記レダクトン類を含有した現像液を用いて本発明のハロゲン化銀写真感光材料を処理した場合、従来の処理では不十分であった銀色調のレベルが向上したのは驚くべき効果であった。保恒剤としては、亜硫酸塩類、例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、レダクトン類、例えばビペリジノヘキソースレダクトンなどを含んでもよく、これらは、好ましくは0.2～1モル/リットル、より好ましくは0.3～0.6モル/リットル用いるのがよい。また、アスコルビン酸類を多量に添加することも処理安定性につながる。

【0096】アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三燐酸ナトリウム、第三燐酸カリウムの如きpH調整剤を

含む。さらに特開昭61-28708号明細書記載の硼酸塩、特開昭60-93439号明細書記載のサッカロース、アセトオキシム、5-スルホサリチル酸、燐酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。これらの薬剤の含有量は現像液のpHを9.0～13、好ましくはpH10～12.5とするように選ぶ。

【0097】溶解助剂としては、ポリエチレングリコール類、およびこれらのエステルなど、増感剤としては、例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができる。銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号記載の銀汚れ防止剤、特開平3-51844号記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特開平5-289255号記載のシステイン誘導体あるいはトリアジン化合物が好ましく用いられる。

【0098】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツ

40

50

イミダゾール系、トリアゾール系、ベンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアジアゾール系化合物が用いられる。

【0099】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有する。この他、L. F. A. メイソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカルプレス社刊（1966年）の226～229頁、米国特許2, 193, 015号、同2, 592, 364号、特開昭48-64933号などに記載のものをを用いてもよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号記載の鉄とのキレート安定化定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カルシウム、ポリリン酸塩等がある。

【0100】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてもよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。但し、迅速処理のためには、硬膜剤は現像処理工程で作用させるより、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させるほうが好ましい。

【0101】好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着素材を含むことができる。pH3.8以上、好ましくは4.2～5.5である。

【0102】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸アンモニウムの濃度は0.1～5mol/リットルの範囲が好ましく、より好ましくは0.8～3mol/リットルの範囲である。

【0103】本発明の定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウムイオンが用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加される。ただし、迅速処理のためには、硬膜剤は定着処理工程で作用させ*

*るよりも、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させる方が好ましい。

【0104】その他本発明の定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、硼酸等のpH緩衝剤、鉍酸（硫酸、硝酸）や有機酸（クエン酸、蔞酸、リンゴ酸など）、塩酸などの各種酸や金属水酸化物（水酸化カリウム、ナトリウム）等のpH調整剤や硬水軟化能を有するキレート剤を含むことができる。定着促進剤としては、例えばチオ尿素誘導体、チオエーテルなどが挙げられる。本発明の現像剤の処理温度は、好ましくは25～50℃で、より好ましくは30～40℃である。現像時間は3～90秒であり、より好ましくは5～60秒である。本発明の処理時間はDry to Dryで15～210秒であるが、迅速処理適性を満たしている点から以下の定義に基づいた処理方法であることが好ましい。即ち、

$10.75 \times t = 40 \sim 90$ ($0.7 \leq I \leq 4.0$)
で表される自動現像機で処理することが好ましい。

【0105】式中、Iは自動現像機のフィルム挿入口最初のローラー対の接点からフィルム乾燥口の最終ローラー対の接点までの搬送経路の長さ（単位：m）を、tは上記Iを通過するのに要する時間（単位：秒）を表す。

【0106】本発明における補充は、処理剤疲労と酸化疲労相当分を補充する。補充法としては、特開昭55-126243号に記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号記載の面積補充、特開平1-149156号記載の連続処理枚数によりコントロールされた面積補充でもよく、好ましい補充量は80～500cc/m²である。

【0107】

【実施例】以下、本発明を実施例にて詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0108】実施例1

（種乳剤1の調製）下記のようにして種乳剤1を調製した。

A1

オセインゼラチン	24.2g
水	9657ml
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩（10%メタノール水溶液）	6.78ml
臭化カリウム	10.8g
10%硝酸	114ml

B1

2.5N 硝酸銀水溶液	2825ml
-------------	--------

C1

臭化カリウム	841g
水で	2825ml

D1

1.75N 臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
-----------------	----------

【0109】42℃で特公昭58-58288号に記載の混合攪拌機を用いて溶液A1に溶液B1及び溶液C1の各々464.3mlを同時混合により1.5分を要して添加し、核形成を行った。溶液B1及び溶液C1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A1の温度を60℃に上昇させ、3%KOHでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B1と溶液C1を同時混合により、各々55.4ml/minの流量で42分間添加した。この42℃から60℃への昇温及び溶液B1、C1による再同時混合の間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液D1を用いてそれぞれ+8mV及び+16mVになるよう制御した。

A2

オセインゼラチン

34.03g

ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシ

ネートナトリウム塩（10%メタノール水溶液）

2.25ml

種乳剤1

0.765モル相当

水で

3150mlに仕上げる。

B2

臭化カリウム

1734g

水で

3644mlに仕上げる。

C2

硝酸銀

2478g

水で

4165mlに仕上げる。

D2

3重量%のゼラチンと沃化銀粒子（平均粒径0.05μm）から成る

微粒子乳剤（*）

0.080モル相当

微粒子乳剤（*）は、0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに7.06モルの硝酸銀及び7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液のそれぞれ2リットルを、10分間かけて添加して得た。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。

【0114】反応容器内で溶液A2を60℃に保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の半分を5分かけて同時混合により添加し、その後、引き続き溶液B2と溶液C2の残量の半分を37分かけて添加し、また、引き続き溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B2と溶液C2の残り全量を33分かけて添加した。

【0115】この間pHは5.8に、pAgは8.8に終始保った。ここで、溶液B2と溶液C2の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化させた。

【0116】添加終了後、乳剤を40℃に冷却し、限外濾過脱塩を行った後、10%ゼラチン溶液を加え50℃で30分間攪拌し再分散した。再分散後、40℃にてp

*【0110】添加終了後3%KOHにてpHを6.0に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行った。

【0111】この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径（円直径換算）は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。また、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

10 【0112】（Em-1の調製）前記種乳剤1と以下に示す4種の溶液を用い、平板状ハロゲン化銀乳剤Em-1を調製した。

* 【0113】

Hを5.80、pAgを8.06に調整した。得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径1.218、平均厚さ0.31μm、平均アスペクト比約4.0、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.028μmであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

40 【0117】（Em-2の調製）上記Em-1を40℃にて溶解し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀の沃化含有率が12モル%となるような比で添加した。

50 【0118】次に、最初のEm-1の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、沃化銀微粒子乳剤（Em-1の調製で用いたのと同じもの）及び硝酸銀溶液をこの順序で添加した。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局このEm-2の調製で添加したハロゲン化物の組成比（モル%）はC

1:Br:I=42:42:16になるよう添加した。
 【0119】得られたEm-2を電子顕微鏡観察したところ、周縁部のみならず主平面(111)面上の全面にエビタキシャル付着した多数のハロゲン化銀突起物が観察された。

【0120】(Em-3の調製) Em-2の調製において、塩化ナトリウムの添加と塩化カルシウム添加の間に、銀1モル当たり下記増感色素(A)0.6ミリモル、増感色素(B)0.06ミリモルを固体微粒子状の分散物として添加した以外はEm-2の調製と同様にしてEm-3を調製した。

【0121】増感色素の固体微粒子状分散物は、特開平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。

【0122】即ち、増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。このとき、増感色素(A)の濃度が2%になるように調整した。

【0123】増感色素(A)

アデニン
 チオシアン酸アンモニウム
 塩化金酸
 チオ硫酸ナトリウム
 トリフェニルフォスフィンセレナイド
 TAI

【0127】上記のトリフェニルフォスフィンセレナイドの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルフォスフィンセレナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cmのディゾルバーを有する高速攪拌型分散※

(ヨウ化銀微粒子乳剤の調製)

溶液A3

オセインゼラチン
 ヨウ化カリウム
 水で

溶液B3

硝酸銀
 水で

溶液C3

ヨウ化カリウム
 水で

【0129】反応容器に溶液A3を入れ、40℃に保ち攪拌しながら溶液B3及び溶液C3を同時混合法により30分の時間を要して定速で添加した。添加中のpAgは定法のpAg制御手段で13.5に保った。生成したヨウ化銀は平均粒径0.06μmのβ-AgIとγ-A

*5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

増感色素(B)

5,5'-ジ-(ブトキシカルボニル)-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ-(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

【0124】得られたEm-3を電子顕微鏡観察したところ、主平面(111)面上の周縁部にエビタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。

【0125】(Em-1の化学増感)得られたEm-1を60℃にした後、アデニン、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液及びトリフェニルフォスフィンセレナイドの分散液を加え、30分後、沃化銀微粒子乳剤を添加し、総計2時間の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加した。

【0126】なお、上記の添加剤とその添加量(銀1モル当たり)を下記に示す。

*20

アデニン	30mg
チオシアン酸アンモニウム	95mg
塩化金酸	2.5mg
チオ硫酸ナトリウム	2.0mg
トリフェニルフォスフィンセレナイド	0.15mg
TAI	500mg

※機により50℃下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記調製に使用した。

【0128】

100g
 8.5g
 2000mlに仕上げる

360g
 605mlに仕上げる

352g
 605mlに仕上げる

gIの混合物であった。この乳剤をヨウ化銀微粒子乳剤とした。

【0130】(Em-2、Em-3の化学増感)Em-1の化学増感と同様にしてEm-2、Em-3の化学増感を行った。

【0131】次に濃度0.15に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚みが175 μ m）の両面に、下記のクロスオーバーカット層、乳剤層、保護層の順に均一に下記の所定の塗布量になる*

*ように同時重層塗布、乾燥し、試料No. 1~13を作製した。

【0132】

第1層（クロスオーバーカット層）

固体微粒子分散体染料（AH）	50mg/m ²
ゼラチン	0.2g/m ²
デキストリン（平均分子量；1000）	0.05g/m ²
デキストラン（平均分子量；40000）	0.05g/m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	5mg/m ²
平均粒径0.014 μ mのコロイダルシリカ	10mg/m ²
化合物（I）	5mg/m ²

【0133】第2層（乳剤層）

※但し、添加剤の添加量はハロゲン化銀1モル当たりの量で示す。

上記で得た各々の乳剤に、下記の各種添加剤を加えた。※

1-トリメチロールプロパン	14g
化合物（C）	30mg
t-ブチル-カテコール	150mg
ポリビニルピロリドン（分子量10,000）	850mg
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.0g
デキストリン（平均分子量；1000）	1.2g
デキストラン（平均分子量；10000）	1.2g
ニトロフェニル-トリフェニル-ホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	1.7g
1,1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	6.2mg
n-C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₃ COOH), 700mg	
コロイダルシリカ（デュボン社製ルドックスAM）	28.5g
ラテックス（L）（固形分として）	28.5g
化合物（D）	150mg
化合物（E）	30mg
化合物（F）	30mg

但し、ゼラチンとしては0.8g/m²になるように調整した。 ★【0134】

★

第3層（保護層）

ゼラチン	0.8g/m ²
平均粒径5 μ mのポリメチルメタクリレートからなるマツト剤	21mg/m ²
平均粒径3 μ mのポリメチルメタクリレートからなるマツト剤	28mg/m ²
CH ₃ -(CHSO ₂ CH ₃), O	36mg/m ²
ホルムアルデヒド	20mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	10mg/m ²
化合物（G）	15mg/m ²
化合物（H）	5mg/m ²
化合物（I）	30mg/m ²
化合物（J）	10mg/m ²

【0135】得られた試料の塗布銀量は、片面当たり

また一般式（1）で表される化合物は、表2の「一般式

1.5g/m²、ゼラチン量は2.5g/m²である。

50

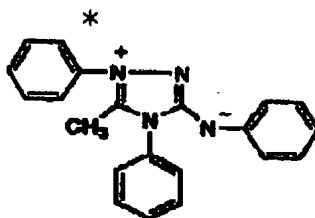
（1）の化合物」の欄に、その種類と添加層と添加量を

記載した通り、添加した。以上のようにして、得られた
試料は40℃、50%RHの環境下に24時間放置し
た。

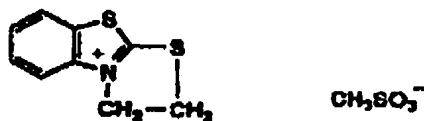
*【0136】

【化13】

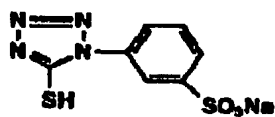
化合物(C)



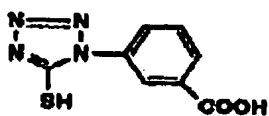
化合物(D)



化合物(E)



化合物(F)



【0137】

【化14】

39

40

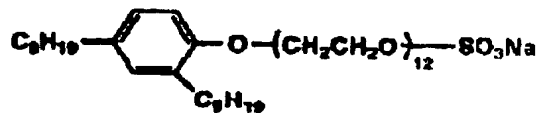
化合物(G)



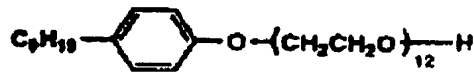
化合物(H)



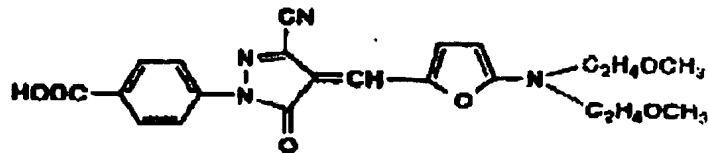
化合物(I)



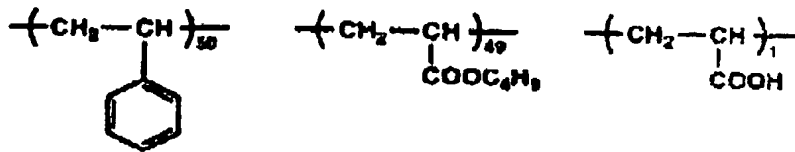
化合物(J)



固体微粒子分散体染料 (A H)



ラテックス (L)



【0138】(現像処理剤の調製)以下の操作(A~D)に従って固体処理剤として現像補充用錠剤、定着用補充用錠剤を調製した。

【0139】操作(A)現像補充用錠剤A剤の作成
現像主薬としてエリソルビン酸ナトリウム13000gを市販のバンタムミル中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉に、亜硫酸ナトリウム4877g、フェニドン975g、DTPA1635gを加え、ミル中で30分間混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、調製した造粒物にD-マンニトール2167gを25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を8.715gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤A剤を

作成した。

【0140】操作(B)現像補充用錠剤B剤の作成
炭酸カリウム19500g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール8.15g、炭酸水素ナトリウム3.25g、グルタルアルデヒド亜硫酸付加物650g、ポリエチレングリコール#6000を1354gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は30.0mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を上記と同様の打錠機により1錠当たりの充填量を9.90gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤B剤を作成した。

【0141】操作(C)定着補充用錠剤C剤の作成
チオ硫酸アンモニウム18560g、亜硫酸ナトリウム1392g、水酸化ナトリウム580g、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム2.32gを操作(A)と同様に粉碎、造粒する。水の添加量は500mlとし、造粒後、造粒物を60℃で30分間乾燥して造粒物の水分を

ほぼ完全に除去する。このようにして、得られた混合物を上記の打錠機により1錠当たりの充填量を8.214gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着補充用錠剤C剤を作成した。

【0142】操作(D)定着補充用錠剤D剤の作成
 ほう酸1860g、硫酸アルミニウム・18水塩6500g、氷酢酸1860g、硫酸(50重量%)925gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は100mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られ*10

〈現像開始液組成〉

炭酸カリウム	120.0g/l
エリソルビン酸ナトリウム	40.0g/l
DTPA	5.0g/l
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.05g/l
炭酸水素ナトリウム	20.0g/l
フェニドン	3.0g/l
亜硫酸ナトリウム	15.0g/l
D-マンニトール	15.0g/l
グルタルアルデヒド亜硫酸付加物	4.0g/l

【0145】〈現像液スターター〉氷酢酸210g、KBr530gに水を加えて1リットルとしたもの。上記の定着補充用錠剤を用いて下記組成の定着液を調製し、※

〈定着開始液組成〉

チオ硫酸アンモニウム	160.0g/l
亜硫酸ナトリウム	12.0g/l
ほう酸	1.0g/l
水酸化ナトリウム	5.0g/l
氷酢酸	10.0g/l
硫酸アルミニウム・18水塩	35.0g/l
硫酸(50重量%)	5.0g/l
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム・2水塩	0.02g/l

【0147】感光材料の現像処理は、自動現像機TCX-201(コニカ(株)製)をDry to Dry時間が40秒になるよう改造し、上記処理剤を用いて処理を行った。現像・定着液温度は35℃であり、水洗水は20℃であった。また、現像液・定着液の補充量は感光材料1m²当たり90mlとした。

【0148】《ランニング安定性の評価》作成した感光材料を大角サイズに断裁し、現像処理後の光学濃度が1.0となるように全面均一な露光を施し、ランニング処理を行った。ランニングは1日当たり150枚処理を行い、初日(スタート液の状態)・750枚(5日)・1500枚(10日)の時点でセンシトメトリー性能と銀色調を評価し、結果を表2に示した。

【0149】《センシトメトリー》得られたフィルムを蛍光増感紙NR-160(コニカ(株)製)で挟み、管

*た混合物を上記の打錠機により1錠当たりの充填量を4.459gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着補充用錠剤D剤を作成した。

【0143】調製した上記の現像補充用錠剤を用いて下記組成の現像液を調製した。得られたpH10.70の現像液16.5リットルに対して下記組成のスターター330mlを添加して、pH10.45として現像開始液とした。

【0144】

※開始液とした。

【0146】

電圧90kVp、電流100mA、時間0.05秒の条件でX線照射を行い距離法にてセンシトメトリーカーブを作成し感度を求めた。感度の値は「カブリ+1.0」を得るのに必要なX線量の逆数として求めた。

【0150】《銀色調の評価》現像処理後の光学濃度が1.2となるように全面均一に露光を施した感光材料を現像処理してシャーカステン上で透過光による銀色調を目視観察し、以下の基準で4段階評価した。

評価基準

- A: 純黒調
- B: 僅かに黄色味が感じられる
- C: 黄色味が感じられる

【0151】これらの結果をまとめて表2に示した。

【0152】

【表2】

試料 No.	使用乳剤		一般式(1)の化合物			ランニング安定性			銀色調	備考
	乳剤 No.	エピタキシー 形成部分	例示 化合物	添加層	添加量 mg/m ²	感度				
						初日	5日	10日		
1	Em-1	-	-	-	-	100	94	80	C	比較
2	Em-1	-	1-29	乳剤層	0.3	95	90	77	C	比較
3	Em-1	-	1-29	保護層	0.3	98	92	79	C	比較
4	Em-2	主平面+辺縁部	-	-	-	127	124	119	B	本発明
5	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	0.3	125	123	121	A	本発明
6	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	保護層	0.3	127	125	116	A	本発明
7	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	2.0	120	118	115	A	本発明
8	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	6	117	114	111	A	本発明
9	Em-2	主平面+辺縁部	1-29	乳剤層	10.0	110	105	101	A	本発明
10	Em-2	主平面+辺縁部	比較化合物	乳剤層	0.3	92	85	80	A	本発明
11	Em-2	主平面+辺縁部	1-9	乳剤層	2.0	122	120	117	A	本発明
12	Em-2	主平面+辺縁部	1-9	乳剤層	10.0	118	116	113	A	本発明
13	Em-2	主平面+辺縁部	1-10	乳剤層	2.5	125	123	119	A	本発明
14	Em-2	主平面+辺縁部	1-25	乳剤層	2.5	124	123	120	A	本発明
15	Em-3	辺縁部	1-29	乳剤層	0.3	124	121	118	A	本発明
16	Em-3	辺縁部	1-29	乳剤層	2.0	119	117	115	A	本発明
17	Em-3	辺縁部	1-9	乳剤層	2.0	122	119	115	A	本発明
18	Em-3	辺縁部	1-10	乳剤層	2.5	118	116	113	A	本発明
19	Em-3	辺縁部	1-25	乳剤層	2.5	126	122	119	A	本発明

比較化合物: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

【0153】表2から理解されるように、Em-1を使用乳剤とした比較の試料を用いた場合は、ランニング安定性が悪く、銀色調も劣っている。これに対し、Em-2、Em-3を使用乳剤とした本発明に係る比較の試料を用いた場合は、比較の場合に比して感度の点で良好であり、ランニング安定性、銀色調のいずれもすぐれている。

*

*【0154】

20 【発明の効果】本発明に係るX線画像形成方法、及びハロゲン化銀感光材料の処理方法によれば、上記したように、高感度で迅速処理適性を有し、かつ、処理液の補充量が少ないシステムでも処理ムラの発生がない画像が得られるという効果が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G03C 5/31

識別記号

F1

G03C 5/31

ターマコード(参考)